

FRIEDRICH - SCHILLER - UNIVERSITÄT JENA
Physikalisch-Astronomische Fakultät
Astrophysikalisches Institut und Universitätssternwarte

Spektroskopie amorpher und hydrierter Silikate bei tiefen Temperaturen

Diplomarbeit

Zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom Physiker

Vorgelegt von Simon Zeidler,
geboren am 28.08.1982 in Halle/Saale

Betreuer und Erstgutachter: Prof. Dr. Ralph Neuhäuser

Jena den 11. Dezember 2008

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Staub im Universum	3
1.2	Aufbau und Ziele der Arbeit	6
2	Silikate	8
2.1	Mineralogie der Silikate	8
2.1.1	Phyllosilikate	11
2.1.2	Amorphe Silikate	15
2.2	Silikate im All	18
2.2.1	Entstehung der Silikate	19
2.2.2	Meteorite und Kometen	21
3	Die Wechselwirkung von Licht mit Staub	24
3.1	Allgemeines	24
3.2	Modelle der Absorption	28
3.2.1	Das Lorentz-Modell	28
3.2.2	Modell multipler Oszillatoren	31
3.2.3	Der anisotrope Oszillator	31
3.2.4	Debye'sches Relaxationsmodell	32
3.3	Gitterschwingungen	34
3.4	Extinktion	37
3.5	Effektiv-Medien-Theorie	39
3.6	IR-Spektroskopie	40
3.6.1	Kramers-Kronig-Relation	40
3.6.2	Schwingungsmoden der Silikate im IR	41
3.6.3	Temperaturverhalten der Schwingungsmoden	43
4	Experiment	46
4.1	Probenauswahl	46
4.1.1	Kriterien	46
4.1.2	Ausschlüsse	47
4.2	Darstellung amorpher Silikate	49
4.2.1	Herstellung durch Schmelzen	49
4.2.2	Herstellung via Sol/Gel-Verfahren	52
4.3	Präparation	54
4.4	Spektroskopische Messungen	57
4.4.1	Betriebung des Kryostaten und Spektrenaufnahme	57
4.4.2	Spektrenaufnahme mit Bolometer-Detektor	60
4.4.3	Spektrenbearbeitung	60

5	Darstellung der Resultate	66
5.1	Phyllosilikate	66
5.1.1	Chamosit	66
5.1.2	Montmorillonit	70
5.1.3	Pikrolith	73
5.1.4	Talk	74
5.2	amorphe Silikate	77
5.2.1	Sol/Gel-Magnesium-Silikate	77
5.2.2	glasartige Mg-Fe-Silikate	81
5.2.3	Diskussion der Ergebnisse	85
5.3	astrophysikalische Diskussion	88
5.3.1	Probleme der Transmissionsspektroskopie	88
5.3.2	Vergleich der Resultate mit Spektren protoplanetarer Scheiben	90
6	Zusammenfassung	93

1 Einleitung

1.1 Staub im Universum

Auf der Erde ist Staub an vielen Prozessen im täglichen Leben (sichtbar und unsichtbar) beteiligt. Doch aus der Sicht der meisten Menschen ist Staub eher ein Störfaktor, denkt man dabei doch sofort an Schmutz, Allergien oder oft gesundheitsgefährdenden Feinstaub. Aber der Staub hat nicht nur eine negative Seite, denn beinahe alle atmosphärischen Prozesse, denen wir uns auf der Erde unterwerfen, werden vom Staub beeinflusst. So beschert er uns andererseits auch die schönsten Sonnenauf- und Sonnenuntergänge und ist für die Wolken- und die Regenbildung verantwortlich, die für das Leben auf der Erde unerlässlich sind. Eine mindestens ebenso großen Bedeutung für die Vorgänge im All kann auch dem Staub im Universum zugeordnet werden. Er bildet zusammen mit dem Gas die interstellare Materie (ISM) und ist entscheidend an der Bildung zirkumstellarer Scheiben beteiligt, aus denen sich letztlich auch die Planeten bilden. Und selbst bei der Bildung neuer Sterne liefert er die schweren Elemente, die den Chemismus und das thermische Gleichgewicht des späteren Sterns prägen.



Abbildung 1.1: Der Carina-Nebel, ein Emissionsnebel im Sternbild Kiel des Schiffs an der südlichen Hemisphäre. Er ist ca. 6500 – 10000 Lichtjahre von uns entfernt und mit ca. 200 – 300 Lichtjahren Durchmesser eines der größten Sternentstehungsgebiete der Galaxis. Quelle: ESO/IDA

Üblicherweise wird ein Gemenge von Festkörpern, die einen Durchmesser von etwa 1mm nicht überschreiten, als Staub bezeichnet. Dabei ist es gleichgültig aus welchen Stoffen sich die Festkörper (Partikel) zusammensetzen. Irdischer Staub weist eine wenig überraschende Prägung durch das Leben auf der Erde auf. So findet man durchaus Reste von Zellen, Bakterien oder Pollen durchmengt mit anorganischen Bestandteilen wie Sand oder Mineralfasern fast überall um uns herum ("Hausstaub"). Kosmischer Staub allerdings zeigt im Vergleich dazu deutliche Unterschiede im chemischen und mineralogischen Aufbau, obwohl er in seiner elementaren Zusammensetzung dem Staub auf der Erde sehr ähnlich ist. Chemisch gesehen kann kosmischer Staub Metalloxide, Silikate, Kohlenstoff, Wasser- und Ammoniak und sogar komplexe, organische Verbindungen beinhalten. Zwar findet man insbesondere Silikate auch im irdischen Staub, doch sind diese fast ausnahmslos kristallin und zumeist den Feldspaten zuzuordnen, wobei kosmische Silikate im größten Teil eine amorphe, das heißt eine ungeordnete, glasige Struktur besitzen und auch die kristallinen Bestandteile größtenteils eher den Pyroxenen und Olivinen angehören (näheres zur Mineralogie der Silikate unter Abschnitt 2.1).

Der Ursprung des Staubs liegt in den Sternen begründet. Durch die Kernfusion entstehen im Laufe eines Sternenlebens die schweren Elemente wie Silizium, Kohlenstoff und Sauerstoff bis sogar hin zu Eisen, letzteres in den massereichsten Sternen. Aufgrund ihrer Masse und ihres Entstehungszyklusses sind diese Elemente aller Wahrscheinlichkeit nach zwar innerhalb des Sterns in Schichten angeordnet, doch kann es durch den Wärmetransport natürlicherweise zu Durchmischungen kommen. Insbesondere die Vorgänge in den Endphasen eines Sternenlebens beinhalten gewaltige Turbulenzen innerhalb der Sterne. Die sich in diesen Phasen aufblähenden und wieder schrumpfenden Sterne, die so genannten AGB (asymptotic giant branch)-Sterne, stoßen dabei auch gewaltige Massen an Material ab. Durch die sich abkühlenden, äußeren Schichten in einer Ausdehnungsphase können sich die ursprünglich noch getrennt voneinander vorliegenden Elemente miteinander verbinden und Moleküle bilden. Zuerst in Gasform, kondensieren die entstandenen Materialien mit zunehmender Entfernung vom Stern zu kleinen Partikeln, die die Grundlage für Anlagerungen weiterer, später kondensierender Stoffe liefern. Mit der Zeit wachsen diese Partikel von nm zu μm Größe heran, während sie sich immer weiter von ihrem Mutterstern entfernen und in das interstellare Medium (ISM) eintreten. Dort bilden sie zusammen mit den Gasen die gigantischen und oftmals spektakulären Wolkenformationen, die mit den Teleskopen beobachtet werden können.

Obwohl nur etwa 1% der Masse des ISM auf den sich dort befindlichen Staub zurückzuführen ist (die restlichen 99% gehen auf Wasserstoff- und Heliumgas zurück) kommt dem Staub innerhalb der Wolken eine bedeutende Kühlfunktion zu, da er durch die Kollision mit warmen Gasteilchen sich selbst aufheizt, diese Wärme aber in Form von Infrarot-Strahlung schnell wieder an das interstellare Strahlungsfeld abgibt [15]. Auch ist der Staub in der Hauptsache für die Extinktion und die Verfärbung von Sternenlicht verantwortlich, was dazu führt, dass am Nachthimmel das Zentrum unserer Milchstraße stets von dunklen Wolken verdeckt erscheint und das Licht hinter solchen Dunkelwolken liegender Sterne meist ins Rote verschoben ist.

Dort wo Staubwolken durch vergleichsweise kühle Sterne beleuchtet werden, treten sie als so genannte *Reflexionsnebel* in Erscheinung (wie die hellen, diffusen Nebel, die die Plejaden umhüllen, siehe Abbildung 1.2(a)). Der Staub reflektiert das Licht der ihn umgebenden Sterne, während bei den *Emissionsnebeln* Wasserstoff- und Heliumgas durch energiereiche, im Röntgen- und UV-Bereich liegende Strahlung ionisiert und zum Eigenleuchten angeregt



(a) Die Plejaden; der bläuliche Schleier im Hintergrund rührt vom kosmischen Staub her. Er reflektiert das Licht der Hellen Sterne im Vordergrund. Quelle: NASA/ESA



(b) Der Krebsnebel, ein Überrest der Supernova, die im Jahre 1054 auf der Erde beobachtet wurde. Die Farbvielfalt rührt nicht zuletzt vom kosmischen Staub her, der das Licht vielfach streut. Quelle: NASA/ESA

Abbildung 1.2

wird. Dies ist meist in der Nähe von Neutronensternen bzw. Pulsaren der Fall (wie z.B. beim Krebsnebel, Abbildung 1.2(b)). Hier sind es durch starke Magnetfelder beschleunigte Ladungsträger, die die Strahlung erzeugen. Aber auch die großen Sternentstehungsgebiete wie der Orion- oder der Carina-Nebel (Abbildung 1.1) zeigen sich als Emissionsnebel am Nachthimmel. In ihnen wird die Ionisation aber hauptsächlich durch die Strahlung der jungen, massereichen und sehr heißen, blauen Riesen-Sterne erzeugt, die ihr Material schnell verbrannt haben werden, um dann in einer Supernova zu kollabieren. Durch die Supernovae kommen dabei nicht nur die durch die Kernfusionsphasen erzeugten Elemente ins All, auch die besonders schweren, jenseits von Eisen liegenden Elemente, die nicht durch Fusion entstehen können, werden durch die enormen Kräfte zu großen Teilen erzeugt.

Supernovae sind aber nicht nur eine weitere wichtige Quelle kosmischen Staubs, da sie das Material der Sterne sehr weit ins All treiben. Sie tragen zudem durch die mit ihnen korrelierenden Schockwellen und Strahlungsstößen zusätzliche Energie in die großen schon vorhandenen Gas- und Staubwolken und regen diese dazu an sich zu verändern. So kann durch Verformung und Impulsübertrag eine Wolke zum Kollaps angeregt werden und so ein neuer Stern entstehen. Erwiesenermaßen ist es auch möglich mit harter Teilchen-Strahlung (schnelle Protonen und Elektronen) Kristallstrukturen zu zerstören und so kristalline Staubteilchen zu amorphisieren. Schockwellen können zudem Staubteilchen zerstören aber auch zur Anregung chemischer Vorgänge dienen und die Agglomeration der Partikel vorantreiben. Ein Großteil des Lichts entfernter Objekte ist durch den Staub in unserer Galaxis linear polarisiert. Diese Polarisation deutet darauf hin, dass die Teilchen zum einen anisotrop, sprich nadel- oder plättchenförmig sein müssen und sie zum anderen teilweise ausgerichtet sind [50]. Diese Orientierung der Staubteilchen wird auf ein galaktisches Magnetfeld zurückgeführt, das mit mindestens 10^{-10} Tesla auf die Teilchen einwirkt.

Aber nicht nur als Bestandteil des ISM ist der Staub bedeutsam. Bei der Bildung neuer Planetensysteme aus den protoplanetaren Scheiben ist er es aus dem sich Planetesimale

und letztlich die Planeten selbst entwickeln, auf denen dann möglicherweise einmal Leben existieren kann. Der Staub ist also sowohl Verursacher als auch Produkt mannigfacher Vorgänge im Universum. Diese Vorgänge zu verstehen ist letztlich ein Hauptziel der Astrophysik und insbesondere der Laborastrophysik.

In der Hauptsache besteht der kosmische Staub aus Kohlenstoff (bzw. seinen Verbindungen mit Sauerstoff und vor allem Wasserstoff)¹ und Silikaten [50]. Das ISM wird dabei von amorphen Silikaten dominiert [12]. Diese Tatsache konnte aus den Analysen von Infrarot-Absorptions-Spektren galaktischer Dunkelwolken geschlussfolgert werden. Aufgrund der sehr niedrigen Temperaturen der Gas- und Staubwolken können nur im μm - bis mm -Wellenlängenbereich nennenswerte Emissionen detektiert werden. Das macht Fern-Infrarot-Beobachtungen besonders wichtig für die Detektion kosmischen Staubs im ISM. Da aber viele Absorptionsbanden der Silikate im mittleren- und weniger im fern-Infraroten Spektralbereich liegen, können tiefergehende Analysen des Staubes nur in den wärmeren Regionen der näheren Umgebungen der Sterne erstellt werden, wo der Staub auch messbar im mittleren Infrarot emittiert. Inwieweit aber vor allem die amorphen Silikate, sowohl im ISM als auch in stellaren Umgebungen, dabei den Hintergrund im fern-infraroten Bereich der Spektren genau beeinflussen ist allerdings noch wenig geklärt.

Kristalline Silikate kommen nach Analysen von Spektren und den interplanetaren Staubschichtpartikeln aus unserem Planetensystem nur in der Nähe von Sternen vor, sprich in den Staubscheiben um junge Sonnen und in den Planetensystemen. Pyroxene und Olivine sind dabei die mit Abstand häufigsten Silikatformen. Jedoch zeigen die Untersuchungen an Staubschichtpartikeln und Meteorite aus unserem eigenen Planetensystem auch komplexere Silikate auf. So sind neben anderen auch Phyllosilikate (oder hydrierte Silikate) gefunden worden ([43], [29], [14]). Diese sind auch auf der Erde in Form von Tonmineralen vorhanden und zeichnen sich durch chemisch und physikalisch gebundenes Wasser aus. Aufgrund dessen sind diese Minerale als potentielles Wasserreservoir bei der Entstehung der Planeten sehr interessant geworden. Auch deuten einige Spektren beobachteter Herbig Ae/Be-Sterne auf das Vorhandensein hydrierter Silikate in den dortigen Staubscheiben hin ([4], [33]). Die Hauptfrage, die sich dabei stellt, ist inwieweit diese Phyllosilikate bei der Entstehung anderer Planetensysteme eine Rolle spielen und vor allem ob und wenn ja, wann und wie sich diese besondere Form aus den protoplanetaren Staubscheiben entwickelt. Umfassende spektroskopische Daten der Minerale zur Auswertung der Sternspektren sind für die Beantwortung dieser Fragen unerlässlich, insbesondere in Abhängigkeit von der Temperatur, denn jede Scheibe besitzt eine individuelle Temperaturverteilung. Um Minerale in allen Regionen einer Scheibe identifizieren zu können muss das Verhalten dieser Minerale bei Veränderung der Temperatur erschlossen werden.

1.2 Aufbau und Ziele der Arbeit

In dieser Arbeit soll der Einfluss von niedrigen Temperaturen auf die Spektren bekannter Silikate (sowohl kristalliner als auch amorpher Struktur) untersucht werden. Im Mittelpunkt der im fern-infraroten Bereich durchgeführten spektroskopischen Untersuchungen ($25\mu\text{m}$ - $350\mu\text{m}$) der kristallinen Silikate stehen dabei die genannten Phyllosilikate, bei denen

¹Besonders Interessant sind dabei die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, PAHs, die für viele diffuse, interstellare Absorptionsbänder, aber auch für Emissionen im Infraroten verantwortlich gemacht werden.

der Temperatureinfluss auf die Struktur der Spektren untersucht wurde. Die Spektroskopie der amorphen Silikate wurde im fern-infraroten bis sub-mm Bereich durchgeführt ($200\mu\text{m}$ - $2000\mu\text{m}$) und zusätzlich zum Temperatureinfluss auch auf das Verhältnis Magnesium-Eisen Wert gelegt, um Unterschiede und eventuelle Systematik in den Spektren aufzuzeigen.

Im zweiten Kapitel soll zuerst auf die allgemeinen Grundlagen der Silikate eingegangen werden. Dazu wird zunächst die Mineralogie der Silikate im Allgemeinen und danach der Phyllosilikate, respektive der amorphen Silikate im Speziellen erläutert. Am Ende des zweiten Kapitels sollen im Besonderen die Silikate im All und deren Entstehung behandelt werden.

Das dritte Kapitel umfasst die Theorie der Absorption von Licht, wobei zunächst von der allgemeinen Herleitung der notwendigen Gleichungen aus der Maxwell-Theorie ausgegangen wird bevor die Modelle der Absorption besprochen werden. Mit dem Abschnitt über die Gitterschwingungen soll die Beschreibung der Vorgänge in Medien eingeleitet werden, die bei der Absorption von elektromagnetischer Strahlung auftreten. Im Abschnitt über die IR-Spektroskopie soll zum Schluss die Erwartung an die im Experiment erhaltenen Spektren beschrieben werden.

Im vierten Kapitel dann wird das Experiment und die Methoden der Auswertung behandelt. Zunächst wird hier auf die Probenauswahl eingegangen, danach sollen die Methoden zur Synthetisierung amorpher Silikate erläutert werden. Einem kurzen Abschnitt über die, für die Spektroskopie notwendige, Präparation der Proben, folgt die Beschreibung des Experiments bzw. dessen Durchführung und Auswertungsmethoden.

Im fünften Kapitel werden die Resultate vorgestellt und diskutiert. Zuerst die der Phyllosilikate, dann die der amorphen Silikate. Am Ende des fünften Kapitels schließt sich eine astrophysikalische Diskussion an, in der zuerst auf die Probleme der hier angewandten Transmissionsspektroskopie eingegangen wird und dann einzelne Spektren protoplanetarer Staubscheiben von Herbig Ae/Be-Sternen mit den Resultaten verglichen und diskutiert werden.

Zum Schluss folgt in **Kapitel sechs** eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse.

2 Silikate

2.1 Mineralogie der Silikate

Silizium steht zusammen mit Kohlenstoff in der 4. Hauptgruppe und ähnlich wie Kohlenstoff bildet es eine schier unermessliche Vielzahl an Verbindungen mit anderen Elementen. Jedoch besitzt Silizium im Vergleich zu Kohlenstoff einen sehr viel niedrigeren Elektronegativitätswert und bildet mit Bindungspartnern natürlicherweise nur Einfachbindungen aus. Dies ist in der so genannten Mehrfachbindungsregel begründet, die besagt, dass es den Elementen der 3. Periode nicht mehr möglich ist stabile chemische Verbindungen mit $p_\pi p_\pi$ -Mehrfachbindungen auszubilden. Die Gültigkeit der Mehrfachbindungsregel wird auf die schlechtere Überlappung der p-Orbitale der höheren Schalen bei größeren Atomrümpfen zurückgeführt. Die Elemente ab der 3. Periode bilden daher bevorzugt eine größere Anzahl von σ (einfach-)-Bindungen statt π (zweifach-)-Bindungen aus¹.

Beinahe der gesamte Chemismus des Siliziums ist auf die hohe Affinität zu Sauerstoff begründet. Silizium bildet mit Sauerstoff eine Si-O-Einfachbindung aus, deren hohe Stabilität auf einen partiellen Doppelbindungscharakter basiert, der durch Überlappung der freien Elektronenpaare des Sauerstoffs mit den freien d-Orbitalen des Siliziums zustandekommt (eine so genannten $d_\pi p_\pi$ -Bindung, die in manchen Fällen sogar zur Überschreitung der normalen Koordinationszahl 4 führen kann wie z.B. bei Stishovit, einer Modifikation von SiO_2). Die Si-Atome haben im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $3s^2 3p^2$, die allerdings sehr leicht in den energetisch nahe liegenden $3s^1 3p^3$ -Zustand versetzt werden kann. Die dafür notwendige Anregungsenergie ist in jedem Falle schon durch die bei der Verbindung mit Sauerstoff frei werdende Energie gegeben ([19]). Im angeregten Zustand stehen damit vier Elektronen für eine Verbindung zur Verfügung. Es kommt so zu einer

¹Diese Regel ist allerdings nicht unumschränkt gültig, es gibt Verbindungen von Silizium (vorwiegend synthetischer Natur) die Mehrfachbindungen ausbilden.

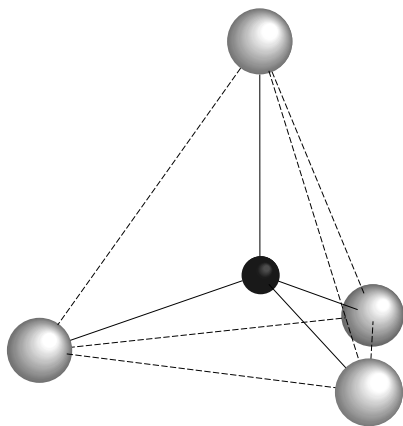


Abbildung 2.1: Der $[SiO_4]^{4-}$ Tetraeder; schwarz: Si, weiß: O. Das Siliziumatom ist sp^3 hybridisiert, der $3s^2 3p^2$ Grundzustand ist in den energetisch nahen $3s^1 3p^3$ Valenzzustand übergegangen, der in der Bindung mit O bevorzugt wird, d.h. das kugelförmige 3s-Orbital überlagert sich wellenmechanisch mit den hantelförmigen 3p-Orbitalen und bildet die tetraederförmigen sp^3 -Hybridorbitale.

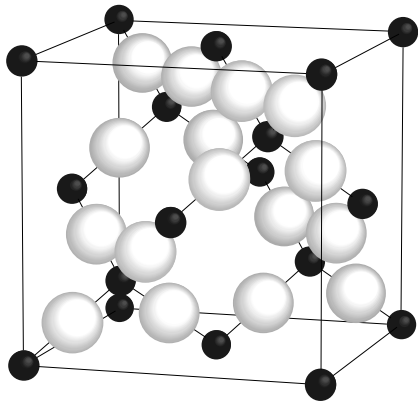


Abbildung 2.2: Hoch-Cristobalit, eine Modifikation von SiO_2 . Schwarz: Si, weiß: O. Die Siliziumatome sind im Diamantgitter kristallisiert, tetraedisch sind um jedes Siliziumatom 4 Sauerstoffatome koordiniert.

Hybridisierung des kugelförmigen s -Orbitals und der drei hantelförmigen, senkrecht zueinander stehenden p -Orbitale, eine so genannte sp^3 -Hybridisierung. Die vier Orbitale sind damit vollkommen gleichwertig und erstrecken sich nun in Richtung der vier Eckpunkte eines Tetraeders, in deren Mittelpunkt das Si-Atom sitzt. Da die Hybrid-Orbitale nun auch exzentrischer als die p -Orbitale sind, sind sie für die Verbindungsbildung bevorzugt geeignet. Im Falle von Sauerstoff umgibt sich das hybridisierte Si-Atom also tetraedisch mit vier Sauerstoffatomen² (Abb. 2.1). Diese bilden mit dem Silizium dann das so genannte $[\text{SiO}_4]^{4-}$ Tetraeder, den Grundbaustein jedes Silikats.

Silizium und Sauerstoff bilden eine Mischung zwischen ionischer und atomarer Bindung, da Sauerstoff eine deutlich höhere Elektronenaffinität besitzt. Die Differenz der Elektronegativitätswerte von O und Si beträgt 1,3 was auf einen relativ starken aber nicht vollständigen ionischen Charakter deutet. Dadurch ist die Bindungsenergie verglichen mit eher kovalenten Bindungen sehr hoch (Si-O: 444kJ/mol, im Vergleich dazu die C-O-Doppelbindung: 358kJ/mol ([34])) und der Abstand zwischen den Atomen vergleichsweise gering, weshalb dem Siliziumatom im Tetraeder zwischen den Sauerstoffatomen nicht viel Platz bleibt (Die starke Bindung ist auch der Grund warum SiO_2 unter Normalbedingungen im Gegensatz zu CO_2 ein polymerer, harter Festkörper mit ungewöhnlich hohem Schmelzpunkt ist). Eine weitere charakteristische Eigenschaft der Silikate ist, dass der Sauerstoff eines $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeders gleichzeitig einem anderen Tetraeder angehören kann, diese also über gemeinsame Ecken verknüpft werden können. Die am Aufbau der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder beteiligten Sauerstoffatome streben eine Absättigung mit Elektronen zu einer Oktetthülle an. Dies kann auf zweierlei Weise geschehen, zum einen durch Aufnahme von Metall-elektronen und zum anderen durch eben die Verknüpfung mehrerer $[\text{SiO}_4]^{4-}$ Tetraeder zu Polymeren. Durch diese Möglichkeiten des Zustandekommens verschiedener Gitter treten je nach dem Verhältnis Si:O neben einzelnen, inselförmig isolierten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ Komplexen, deren Ladungsabsättigung ausschließlich über Metallanionen erfolgt, auch Doppeltetraeder $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, ringförmige Strukturen wie $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ oder $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, eindimensional-unendliche Ketten und Doppelketten, zweidimensional-unendliche Schichten und schließlich dreidimensional-unendliche Gerüste als Baueinheiten in Erscheinung (siehe Abbildung). Der Extremfall der Vernetzung liegt bei SiO_2 vor (siehe Abbildung 2.2) das korrekterweise eigentlich als $(\text{SiO}_{4/2})_{\infty\infty}$ zu schreiben wäre, da jedes Sauerstoffatom an zwei Si-Atomen beteiligt ist.

²Dieser Zustand kann vom Kohlenstoff nicht so einfach eingenommen werden, da er lediglich zwei Schalen besetzt und die Aktivierungsenergie zur Hybridisierung ungleich höher ist.

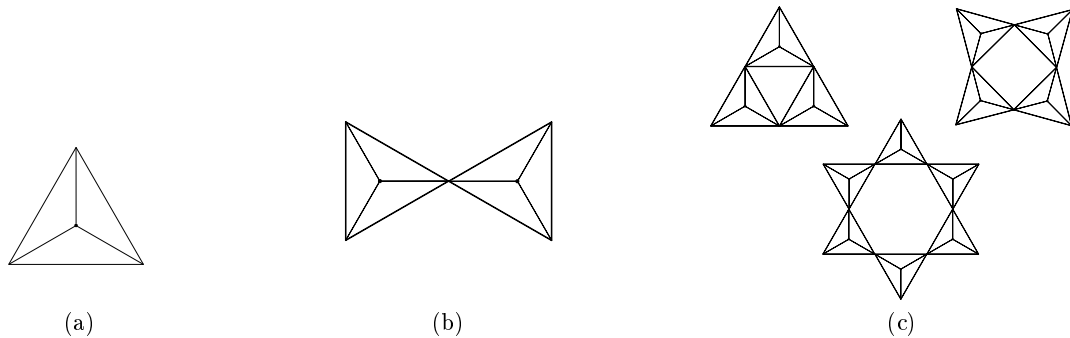


Abbildung 2.3: (a) Nesosilikate (Olivin, Topas, Zirkon); (b) Sorosilikate (Hemimorphit, Melilith); (c) Cyclosilikate: Dreiering- (Benitoit, Wadeit), Viererring- (Axinit, Taramellit) und Sechseringstruktur (Dioptas, Beryll)

Die dritte Charakteristik der Silikate behandelt die Doppelrolle des Aluminiums bei deren Aufbau. So ist es möglich, dass das dreiwertige Al^{3+} Ion wegen seines nur geringfügig größeren Ionenradius als Si^{4+} sowohl in Vierer-Koordination als auch in Sechser-Koordination gegenüber Sauerstoff auftreten kann. Al^{3+} ist damit in der Lage zum Einen die Stelle des Si^{4+} innerhalb der Sauerstofftetraeder einzunehmen und zum anderen in Sechser-Koordination sich oktaedrisch mit 6 Sauerstoffatomen benachbarter $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder zu umgeben. Diese beiden Koordinationsmöglichkeiten können darüber hinaus in ein und derselben Kristallstruktur in Erscheinung treten. Die Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} Ionen erfolgt jedoch nur durch einen elektrostatischen Valenzausgleich wie bei jedem Ersatz ungleich hoch geladener Ionen, auch kann die Höhe der Substitution das Verhältnis 1:1 nicht überschreiten, weshalb ein Übergang von Aluminosilikaten zu Aluminaten nicht beobachtet wird.

Die Systematik der Silikate wird nach Zunahme der Polymerisation des Si-O-Komplexes vorgenommen. Man unterscheidet:

Nesosilikate (Inselsilikate) mit selbständigen, isolierten $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern, die nur durch Kationen miteinander verbunden sind. Bsp.: Forsterit $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, Olivin $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$, Zirkon $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$; (Abb. 2.3 (a)).

Sorosilikate (Gruppensilikate) mit endlichen Gruppen (hauptsächlich Doppeltetraeder)

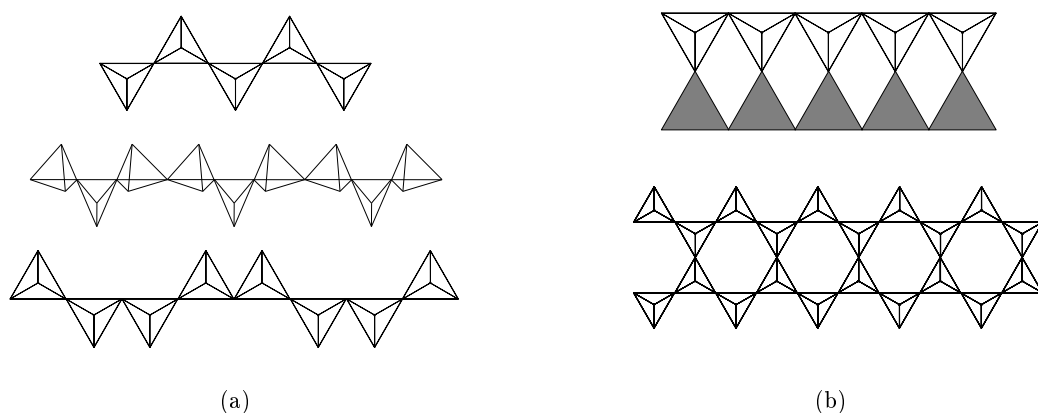


Abbildung 2.4: Kettensilikate, (a) Einfachketten: (von oben) Zweierkette, Dreierkette und Viererkette als Beispiel; (b) Doppelketten: Doppelzweierkette und Doppelzweierkette.

der Zusammensetzung $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$. Bsp.: Gehlenit (Endglied von Mehligit)
 $\text{Ca}_2\text{Al}[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_7]$; (Abb. 2.3 (b)).

Cyclosilikate (Ringsilikate) mit selbständigen, geschlossenen Ringstrukturen aus $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern. es können dabei verschiedenen Zusammensetzungen der Tetraederringe erfolgen: $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$, $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$, $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$. Bsp.: Benitoit $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$, Turmalin $\text{XY}_3\text{Al}_6[(\text{OH})_4/(\text{BO}_3)_3/(\text{Si}_6\text{O}_{18})]$; (Abb. 2.3 (c)).

Inosilikate (Ketten-, Doppelkettensilikate) mit eindimensional-unendlichen Tetraederketten oder Tetraederdoppelketten; in den Hohlräumen der Doppelketten können $(\text{OH})^-$ oder F^- Ionen eingelagert werden. Wichtigste Vertreter: Pyroxen-Gruppe $[\text{Si}_2\text{O}_6]_\infty^{4-}$. Bsp.: Hypersthen $(\text{Mg},\text{Fe})_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$, Amphibolgruppe mit Anthophyllit $(\text{Mg},\text{Fe})_7[(\text{OH},\text{F})_2/(\text{Si}_8\text{O}_{22})]$; (Abb. 2.4).

Phyllosilikate (Schichtsilikate) mit zweidimensional-unendlichen Tetraederschichten, auch hier können wie bei den Doppelketten $(\text{OH})^-$ oder F^- Ionen in die Hohlräume eintreten. Bsp.: Talk $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, Pyrophyllit $\text{Al}_2[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$; (Abb. 2.5 (a,b)).

Tektosilikate (Gerüstsilikate); Alle $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder sind über sämtliche 4 Ecken mit benachbarten Tetraedern verbunden, somit ist jedem Si-Atom ein halbes Sauerstoffion zugeordnet, was für das Gerüst die Formel SiO_2 ergibt. Lediglich durch Substitution mit Al^{3+} Ionen ist es möglich Gerüstsilikate zu erzeugen, da die elektrostatische Valenz nicht ausgeglichen ist, müssen Kationen dies bewerkstelligen. Es kommt zur Bildung von Alumosilikaten wie Feldspäten (Albit $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, Orthoklas $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$) oder, wenn in das lockere Gerüst Wassermoleküle eingelagert sind, der Gruppe der Zeolithen, die große Bedeutung als selektive Adsorptionsmittel (Molekularsiebe) besitzen; (Abb. 2.5 (c)).

Der starke Drang sich zu polymerisieren führt bei Silikaten zu einer Zunahme der Viskosität und verhindert bei rascher Abkühlung die Kristallisation, was letztlich zur Bildung von Silikatgläsern führt.

2.1.1 Phyllosilikate

Phyllosilikate (griech. *Phyllon* Blatt) sind aus zweidimensional-unendlichen Tetraederschichten aufgebaut, zwischen denen sich Kationen wie Mg^{2+} oder Al^{3+} oktaedrisch gegenüber O und OH koordinieren. Die Strukturformel für diese Schichten ist durch $[\text{Si}_2\text{O}_5]_\infty^{2-}$ gekennzeichnet. Drei Sauerstoffatome eines Tetraeders wirken als Brückensauerstoffatome mit drei benachbarten Tetraedern, sind also valenzmäßig abgesättigt während das Vierte mit einer freien Valenz (freie Tetraederecke) übrigbleibt und zur Hälfte in die eine oder andere Richtung der Schicht zeigen kann, wie es bei den wasserfreien Silikaten der Fall ist oder generell in eine Richtung wie bei den wasserhaltigen. Phyllosilikate kann man sich anhand der unterschiedlichen Periodizität des Schichtgitters unterteilt denken. Bei der am häufigsten vorkommenden Form lassen sich die Schichten durch miteinander verknüpfte Doppelzweierketten (siehe Unterteilung der Silikate) gebildet sehen, die Ringstrukturen aus sechs miteinander verbundenen Tetraedern hervorrufen, weswegen diese Schichten auch als (pseudo)hexagonale Schichten bezeichnet werden. Zusammen mit der Oktaederschicht der Kationen bildet sich ein ladungsabgesättigtes so genanntes Schichtpaket, eine Zwei-Schicht-Struktur. Diese Zwei-Schicht-Strukturen sind übereinandergestapelt und werden, bedingt durch die Absättigung, nur durch van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten, was

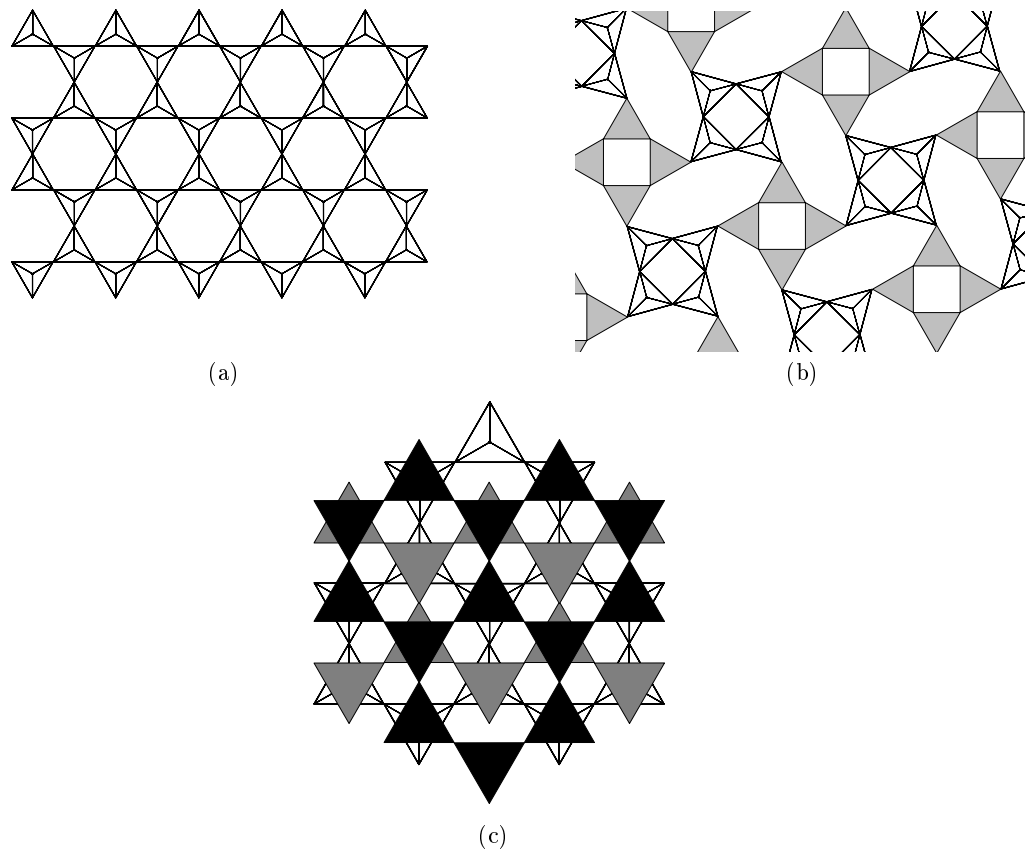


Abbildung 2.5: Schicht- (a,b) und Gerüstsilikate (c); (a) Zweiereinfach- oder [6-Ring]-Schichten (Tonminerale, Talk, Glimmer, Serpentine); (b) Vierereinfach- oder [4-8-Ring]-schichten (Apophyllit); (c) Zweier- oder [6-Ring]-Gerüste (Christobalith, Tridymit).

sie sehr leicht gegeneinander verschiebbar macht. Phyllosilikate sind deswegen im Allgemeinen sehr weiche Minerale (Härte nach Mohs: 1-2). Als wichtigsten Vertreter dieser Form der Phyllosilikate sei Kaolinit zu nennen, nach dem man diese Schichten auch als *kaolinitartige* Schichten bezeichnet. Daneben existiert noch die Variante, die Oktaederschicht zwischen zwei zueinander zeigenden Tetraederschichten einzubetten (Sandwichstruktur), wobei dieses Schichtpaket als Drei-Schicht-Struktur oder *glimmerartige* Schicht bezeichnet wird (Talk und Montmorillonit sind die bekanntesten Vertreter dieser Form). Je nachdem, welche Kationen (zwei- oder dreiwertige) in die Oktaederschicht eingebaut sind, sind die Oktaederplätze voll (*trioktaedrisch*) oder nur zu $2/3$ (*dioktaedrisch*) besetzt.

Schichten, aufgebaut aus Dreierdoppelketten, sind aus miteinander vernetzten Vierer-, Sechser- und Achterringe der $[\text{SiO}_4]$ Tetraeder aufgebaut, während Schichten aus Viererdoppelketten Vierer- und Achterringe bilden ([19])(siehe Abbildung 2.5(b)). Werden einzelne Si^{4+} Positionen durch Al^{3+} ersetzt, so müssen zusätzliche zumeist einwertige und zwischen den Schichten platzierte Ionen den Ladungsausgleich bewerkstelligen. Es sind dies eher große Kationen wie K^+ , Na^+ oder Ca^{2+} , deren Bindungskräfte allerdings in Hinblick auf die hohen Koordinationszahlen relativ schwach sind (Beispiele solcher Minerale wären Muscovit $\text{K}^+ \{ \text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \}$ oder Phlogopit $\text{K}^+ \{ \text{Mg}_3[(\text{OH})_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] \}$ als Varietät des Talks).

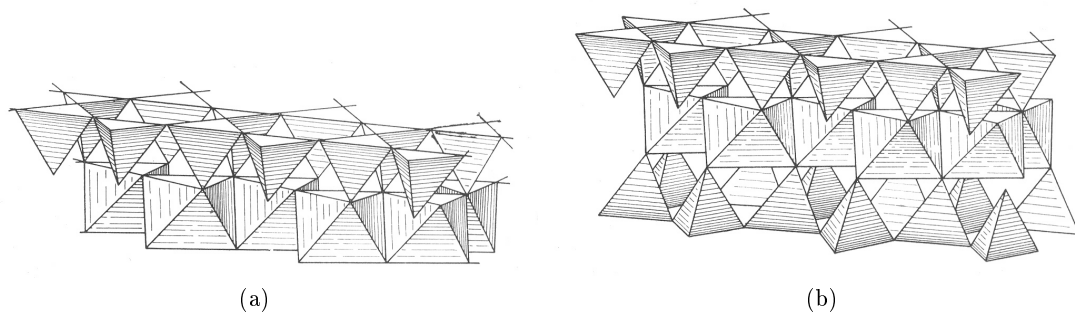


Abbildung 2.6: Zwei- (a) und Dreischichtstruktur (b) der Phyllosilikate; aus [19].

Bedingt durch die vielen Erscheinungsformen der Phyllosilikate, sind diese in verschiedene Gruppen unterteilt. Zu den wichtigsten (und häufigsten) zählen die *Glimmer-Gruppe*, die *Talk-Pyrophyllit-Gruppe*, die *Serpentin-Gruppe*, die *Chlorit-Gruppe* und die *Tonmineral-Gruppe* unter der besonders die Gruppe der *Montmorillonite* als wichtiger Bestandteil der zu Keramiken zu verarbeitenden Tone hervorzuheben ist.

Glimmer-Gruppe

Die Mitglieder der Glimmer-Gruppe sind di- oder trioktaedrische Dreischichtsilikate, die allesamt eine vollkommene Spaltbarkeit aufweisen. Die Spaltblättchen sind biegsam und zeigen einen perlmuttartigen Glanz. Fast alle Minerale dieser Gruppe gehören zu den Gesteinsbildnern, so zum Beispiel auch Muscovit ($\text{KAl}_2[(\text{OH})_2/\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$), welcher wegen seiner Elektro- und Wärmeisolation einen bedeutsamen technischen Nutzen erfährt. Weitere wichtige Minerale sind Phlogopit ($\text{KMg}_3[(\text{OH},\text{F})_2/\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$), Biotit ($\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$) und Lepidolith ($\text{K}(\text{Li},\text{Al})_{2-3}[(\text{OH},\text{F})_2/\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$), der zur Gewinnung von Lithium und zur Herstellung von Spezialgläsern Verwendung findet ([34]).

Talk-Pyrophyllit-Gruppe

Talk ($\text{Mg}_3[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$) ist ein Drei-Schicht-Silikat. Das Schichtpaket ist in sich abgesättigt, weswegen keine weiteren Ionen zwischen den Schichten eingebaut sind und diese nur durch van-der-Waal-Kräfte zusammengehalten werden. Talk gehört zu den weichsten Mineralen (Härte nach Mohs: 1), natürlich vorkommende Kristalle sind deswegen sehr selten. Meist findet man Talk sehr massig-dicht in Form von *Speckstein* (Steatit). Talk bildet sich in erster Linie metamorph-metasomatisch als sekundäres Umwandlungsprodukt von Olivin, Pyroxen oder Amphibol und hat in der Industrie gemahlen als *Talcum* große Bedeutung und dient oft als Schmiermittel oder auch als Grundstoff in der Kosmetik. Pyrophyllit, $\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ hingegen ist deutlich seltener zu finden, ist dem Talk aber in vielerlei Hinsicht sehr ähnlich ([34]).

Serpentine

Serpentine, $\text{Mg}_3[(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5]$ sind polymorph, man unterscheidet rhombische, monokline und triklone Strukturen, wobei am verbreitetsten die *Chrysotile* (Faserserpentine) und die *Antigorite* (Blätterserpentine) sind. Alle Serpentine haben eine Zwei-Schicht-Struktur die elektrostatisch abgesättigt ist, allerdings sind die in den Schichten eingebauten Mg^{2+} Ionen etwas zu groß für die Struktur. Die Oktaeder- und Tetraederschichten passen deswegen nicht genau aufeinander, was zu einer Krümmung und Einrollung des Schichtpakets bei

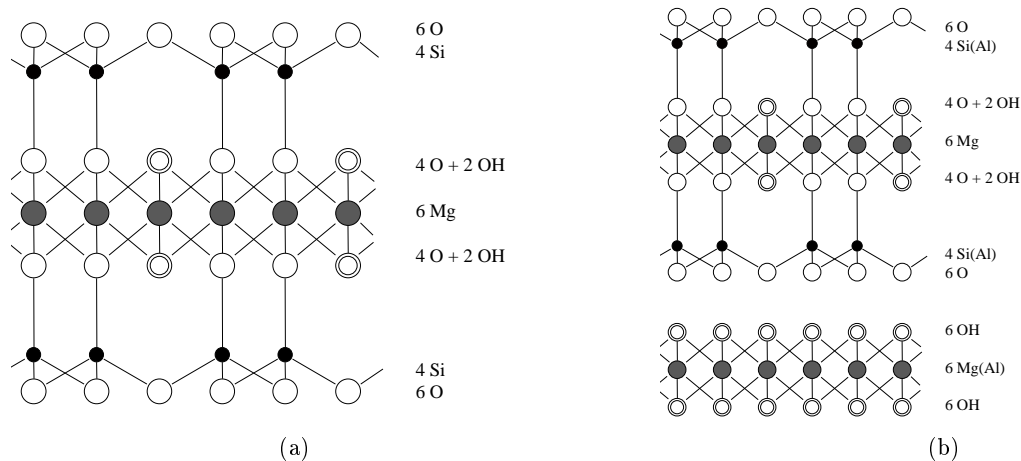


Abbildung 2.7: Aufbau der grundlegenden Schicht für Talk (a) und Chlorit (b) (nach [34]).

Crysotil führt. Die Oktaederschicht befindet sich dabei auf der Außenseite der Crysotilröllchen, die Tetraederschicht auf der Innenseite (siehe Abbildung 2.8(b)). Makroskopisch erscheinen diese Röllchen als lange Fasern mit einer Dicke von rund 200\AA . Beim Antigorit führt die unterschiedliche Größe der Schichten lediglich zu einer wellenförmigen Struktur aus abwechselnd nach oben oder unten orientierten blättchenförmigen Kristallen mit periodischer Umklappung der SiO_4 -Tetraeder innerhalb der Tetraederschicht ([34]).

Beide Formen sind sehr häufige Abbauprodukte von Olivin aber auch von Pyroxen und Amphibol, die sich unter Wasseraufnahme in Serpentin zersetzen. Insbesondere Crysotil besitzt in Form von Crysotilasbest dabei eine vielseitige Verwendung als Feuerfestmaterial.

Chlorit-Gruppe

Innerhalb der Chlorit-Gruppe gibt es eine kaum überschaubare Vielfalt an Varietäten und Mischkristallzusammensetzungen. Die allgemeine Strukturformel beträgt nämlich $(\text{Mg,Fe})_3[(\text{OH})(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}] \cdot (\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{OH})_6$. Die Minerale dieser Gruppe bilden im Gegensatz zu anderen glimmerartigen Strukturen keine reine Drei-Schicht-Struktur aus, sondern so genannte Wechselstrukturen bei denen Drei-Schicht-(Talk bzw. Pyrophyllit) mit Zwei-Schicht-Paketen (Brucit, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) abwechseln. Mg^{2+} ist meist zum Teil durch Al^{3+} , Fe^{2+} und Fe^{3+} ersetzt. Chlorite besitzen eine monokline, manchmal auch triklin Symmetrie und bilden sich als sekundäres Abbauprodukt aus Biotit, Granat, Pyroxen oder Amphibol. Besonders eisenreiche Varietäten sind der *Chamosit* und der *Thuringit* ([34]).

Tonmineral-Gruppe

Diese Gruppe weist ein sehr breites Spektrum an verschiedenartigen Strukturen auf. Die Minerale sind äußerst feinblättrig mit einer Größe von etwa $2\mu\text{m}$ und wichtige Bestandteile des Bodens. Die charakteristischste Eigenschaft der Minerale dieser Gruppe ist die An- und Einlagerung von H_2O -Molekülen, was sie zum Teil aufquellen bzw. schrumpfen lässt. Die Wichtigsten Vertreter sind Kaolinit (china clay) und die Montmorillonitreihe. Kaolinit ist das wichtigste Mineral zur Herstellung von Porzellan. Es hat eine dioktaedrische Zwei-Schicht-Struktur und bildet sich bei der Verwitterung oder durch Einwirken von thermaler bzw. hydrothermalen Wässern auf Feldspäte ([34]).

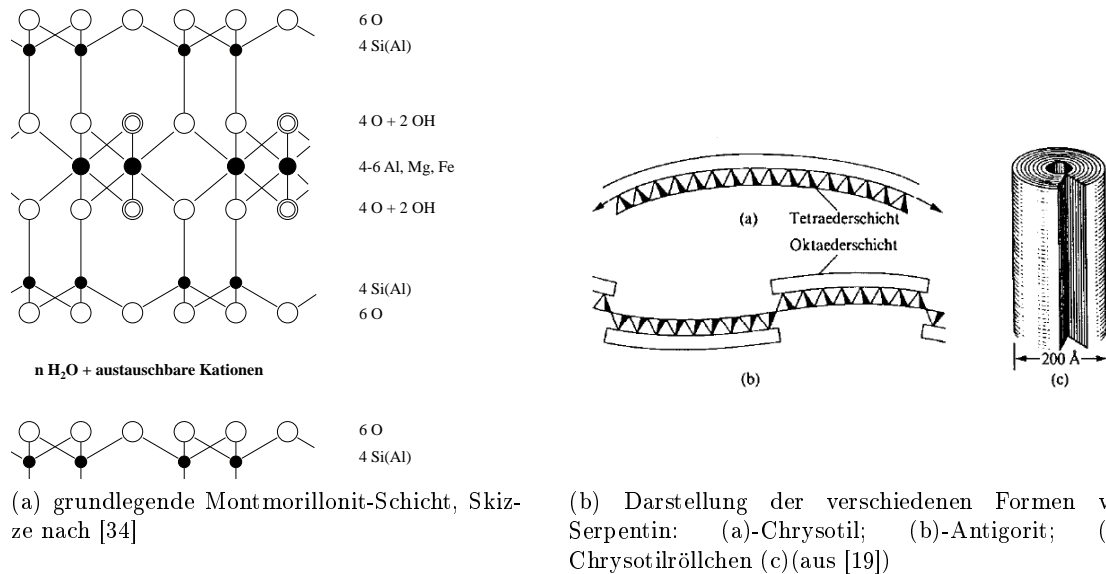


Abbildung 2.8

Der Reihe der Montmorillonite gehören Drei-Schicht-Strukturen vom di- und trioktaedrischen Typ an. Diese Silikate sind bedeutende Tonminerale, die zudem Wasser speichern können. Das Schichtpaket ist ähnlich der des Pyrophyllits, jedoch sind, wie bei dem häufigsten Vertreter dieser Gruppe, dem Montmorillonit, einige der Mg^{2+} Positionen mit Al^{3+} vertauscht, was die Schichten leicht negativ geladen zurück lässt (≈ 0.33 je Formeleinheit). Den Ladungsausgleich vollziehen zwischen den Schichten zusammen mit H_2O eingelagerte Kationen wie Na^+ , die frei austauschbar sind. Eine vereinfachte Formel ergäbe sich zu $\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33}[(\text{OH})\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot \text{Na}_{0.33}(\text{H}_2\text{O})_4$ [19]. Je nach Wassergehalt ändert sich durch innerkristalline Quellung bzw. Schrumpfung der Gitterabstand, der Verlust von Wassermolekülen ist bei den Montmorilloniten reversibel.

2.1.2 Amorphe Silikate

Anders als Kristalle besitzen amorphe Festkörper keine periodische, über den gesamten Körper ausgedehnte Struktur (Fernordnung). Die Bestandteile (Atome, Ionen, Moleküle, etc.) sind mehr oder weniger wahllos verteilt, nur lokal sind geordnete Strukturen möglich (Nahordnung), wie beispielsweise in Gläsern. Im Vergleich zu Kristallen sind amorphe Festkörper, ebenso wie Flüssigkeiten, daher nur sehr vage zu beschreiben, eine einheitliche Theorie existiert nicht.

Im Allgemeinen kondensiert ein Stoff im amorphen Zustand, wenn die Kristallbildungsrate sehr klein ist im Vergleich zur Geschwindigkeit der Erstarrung. Amorphe Festkörper sind natürlich vorkommend recht selten auf der Erde zu finden. Die bekanntesten Vertreter unter den Mineralen sind der Opal ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder das natürliche Kieselglas (SiO_2) (Abb. 2.9), das beispielsweise bei Blitzeinschlägen als Bindemittel zusammengeschmolzener Sandkörner dient aber auch in Meteoritenkratern auf der Erdoberfläche gefunden wurde ([34]). Im All hingegen bilden amorphe Festkörper den Hauptbestandteil des interstellaren Staubes (insbesondere amorphe Silikate). Deren Bildung wird aufgrund der sehr tiefen Temperaturen besonders begünstigt. So ist in der Regel kristallisierte Materie in der Nähe

von Sternen (meist innere Bereiche von Staubscheiben) und im amorphen Zustand kondensierte Materie weit außerhalb der Sternumgebungen (äußere Bereiche von Staubscheiben, ISM) anzutreffen.

Bedingt durch den hochpolymeren Charakter der meisten Silikate sind diese besonders prädestiniert, amorphe Zustände auszubilden. Das macht sich besonders in einer hohen Viskositätszunahme der Schmelzen beim Abkühlen bemerkbar, ähnlich der, die man bei vielen organischen Polymerbildnern vorfindet. Den amorphen oder glasigen Zustand erhält man aber nicht nur durch die rasche Abkühlung von Schmelzen. Auch durch Hydrolyse von Kieselglas aus der Dampfphase, Abscheidung aus organischen Lösungen oder durch Beschuss mit hochenergetischen Teilchen (wie es beispielsweise im All durch kosmische Strahlung geschehen kann) lassen sich amorphe Silikate herstellen. Die Eigenschaft Gläser zu bilden ist aber nicht allein ein Charakteristikum des SiO_2 , man kennt in diesem Zusammenhang andere glasbildende Oxide, wie GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 und Al_2O_3 , die in Form von Spezialgläsern in Industrie und Technik als UV- oder IR-durchlässige Gläser oder in der Chemie als flussäurebeständige Gläser Verwendung finden. Auf der Erde werden fast alle silikatischen Gläser synthetisch hergestellt und so wie die kristallinen zeigen auch die glasigen Silikate einen großen Artenreichtum, was auf die gute Löslichkeit von (meist basischen, nichtglasbildenden) Oxiden in geschmolzenem SiO_2 und die Anzahl an Variationen bei der Herstellung (Konzentrationsverhältnis, Kondensationsgrade, etc.) zurückzuführen ist³.

Will man amorphe Silikate charakterisieren ist man hauptsächlich auf Methoden der Statistik angewiesen, denn das Fehlen jedweder Fernordnung lässt natürlicherweise eine nahezu unendlich hohe Zahl an möglichen Anordnungen der Atome im Festkörper zu. Der amorphe Zustand kann in diesem Zusammenhang fast als Momentaufnahme des Zustands in einer Flüssigkeit aufgefasst werden. Dies macht sich in Röntgen- und IR-Spektren durch einen verwaschenen, den Flüssigkeiten sehr ähnlichen Kurvenverlauf (Abbildung 2.11) deutlich. Bedingt durch ihre Struktur unterscheiden sich die amorphen Festkörper bei der physikalischen Beschreibung aber auch deutlich von den kristallinen. Die hervorstechendsten Merkmale gegenüber Kristalle sind ([19]):

³nach Hinz, 'SSilikate', beläuft sich die Anzahl an glasbildenden Dreistoffsystemen allein auf 2270

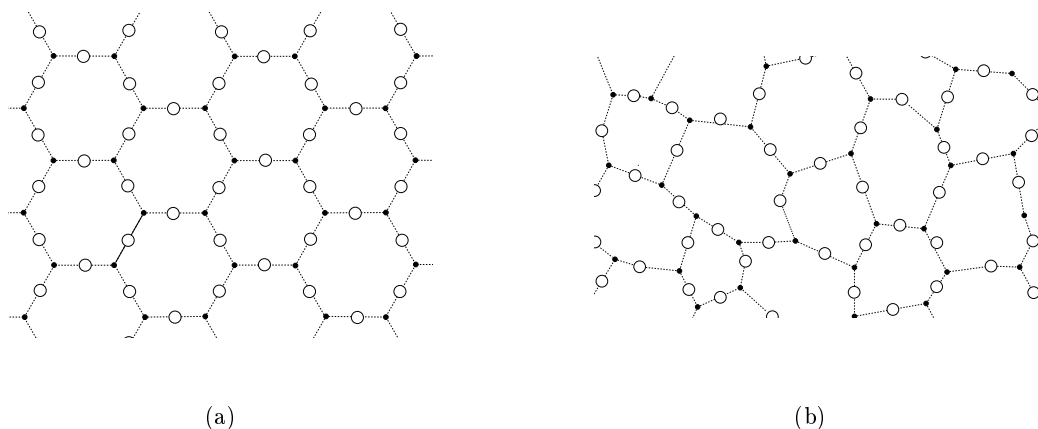
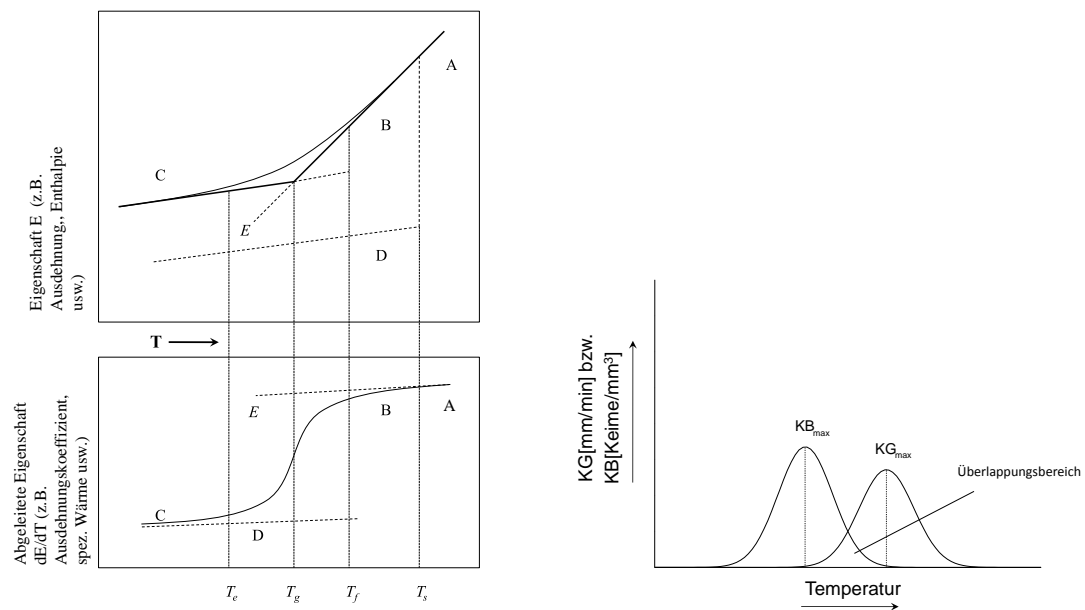


Abbildung 2.9: Gegenüberstellung von SiO_2 in Form von Quarz (a) und Kieselglas (b) (Skizze nach [34])



(a) Eigenschaftstemperaturkurven: A Schmelze; B unterkühlte Schmelze; C Glas; D Kristall; E Gleichgewichtskurve der unterkühlten Schmelze. T_g Transformationsbereich; T_s Liquidustemperatur; T_e , T_f untere bzw. obere Grenze des Transformationsbereiches.

(b) Lage der Maxima von Keimbildungs(KB)- und Kristallisationsgeschwindigkeit(KG); im Überlappungsbereich kommt es zur Kristallbildung, weil die Schmelze hinreichend lang in diesem Bereich kann aus dem Glas ein Kristall werden.

Abbildungung 2.10

Isotropie: Alle Eigenschaften eines Glases sind richtungsunabhängig, während in einem Kristall bestimmte Eigenschaften in verschiedenen Richtungen verschiedene Werte annehmen.

reversibles Erweichen und Erstarren: Beim Erhitzen ist der Übergang in den flüssigen Zustand und umgekehrt nicht mit dem Auftreten einer neuen Phase verbunden, wie sich beim Abkühlen aus der Schmelze Kristalle als gesonderte Phase abscheiden.

Erweichungs- und Erstarrungsbereich: Es gibt keinen wohldefinierten Punkt an dem der Übergang in den flüssigen Zustand festgemacht werden könnte, der Vorgang der Verflüssigung beziehungsweise der Erstarrung erstreckt sich vielmehr über einen weiten Bereich, was die gute Bearbeitung von Gläsern erst ermöglicht.

'Knick' in der Eigenschaftstemperaturkurve, (Abbildungung 2.10 (a)): Mit abnehmender Temperatur durchläuft die Glasschmelze zunächst einen Bereich B bei der man sie als unterkühlte Flüssigkeit bezeichnen kann. Die Eigenschaften ändern sich in diesem Bereich geradlinig mit der Temperatur bis zum Transformationsbereich in dem der Gradient der Eigenschaften (z.B. Ausdehnung, spez. Volumen, etc.) einer starken Veränderung unterliegt⁴.

⁴Der Transformationsbereich kommt durch eine Verzögerung der Einstellung des strukturellen Gleichgewichts infolge der zunehmenden Viskosität bei Gläsern und der Abnahme der Beweglichkeit der Moleküle mit abnehmender Temperatur zustande.

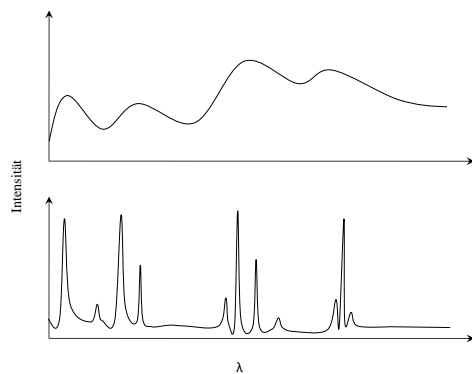


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der IR-Spektren eines amorphen (oben) und eines kristallinen Festkörpers (unten).

thermodynamische Instabilität, der amorphe Zustand hat aufgrund der großen Unordnung seiner Baueinheiten eine größere Energie als der kristalline, der somit thermodynamisch immer der stabilere ist.

In jeder Schmelze finden Kristallisationsprozesse statt, jedoch lassen sich diese Prozesse stets in zwei Teilprozesse gliedern. Zum Einen der der Keimbildung, bei dem sich insbesondere an Phasengrenzen zur eigentlichen Schmelze (Oberfläche, Randflächen zu Fremdkörpern, etc.) vermehrt mikroskopische Kristallite abscheiden, die nur wenige Å im Durchmesser haben und die man dann als Keime bezeichnet. Verantwortlich hierfür sind gewisse richtungswirkende Kräfte, die die freie Beweglichkeit der Moleküle verhindern und somit die Keimbildungsenergie herabsetzen. Und zum Anderen der des eigentlichen Kristallwachstums, bei dem sich an vorhandenen Keimen weitere Moleküle anheften und diese zum Wachsen bringen, bis sich schließlich Kristalle gebildet haben. Laufen diese Prozesse parallel beim Abkühlen einer Schmelze, sind natürlicherweise Kristalle die bevorzugten Produkte. Dies ist bei Glasschmelzen jedoch nicht der Fall, beide Prozesse durchlaufen jeweils ein Maximum bei fallender Temperatur der Schmelze. In der Regel wird zuerst das Maximum der Kristallbildungsrate durchschritten bevor sich überhaupt die ersten Keime bilden. So ist es bei hinreichender Kühlung leicht möglich, den Glaszustand zu erreichen, ohne das größere Kristallite den Aufbau stören. Umgekehrt ist es aber genauso möglich, bei ausreichender Temperatureinstellung aus einem Glas einen Kristall werden zu lassen (Abbildung 2.10 (b)).

2.2 Silikate im All

Spektroskopische Untersuchungen nahegelegener Sterne und des interstellaren Mediums haben schon relativ früh die Dominanz der Silikate im kosmischen Staub aufgezeigt (insbesondere durch die hervorstechende Si-O-Streckschwingungsbande bei $10\mu m$). Dabei ging man bis in die neunziger Jahre des 20. Jh. davon aus, dass es nur amorphe Silikate im All gibt. Diese Annahme wurde durch spektroskopische Untersuchungen durch IRAS (infrared astronomical satellite) und Teleskopen auf der Erde von Staub- und Gaswolken des ISM bestätigt⁵. Zusätzliche, später mit ISO (infrared space observatory) (1995-1998)

⁵Das amorphe Silikate im ISM vorherrschen, kann beispielsweise aus den sehr breiten Banden in den Spektren des galaktischen Zentrums ([12]) erschlossen werden.

erbrachte, Spektren von Herbig Ae/Be- und T-Tauri-Sternen ([5],[32], [45]) konnten in protoplanetaren Scheiben junger Sterne ebenfalls amorphe Silikate ausmachen. Und selbst in unserem eigenen Planetensystem kommen diese nachweislich vor ([9]). Aber auch erst der ISO-Satellit erbrachte den Beweis für die Existenz kristalliner Silikate in den Spektren protoplanetarer Scheiben um junge Sterne, durch die hohe Sensibilität seiner Detektoren, mit denen erstmals auch im fern-infraroten Spektralbereich beobachtet werden konnte. Die Entdeckung kristalliner Silikate außerhalb unseres Planetensystems wurde im Nachhinein als "kristalline Revolution" gefeiert. Heute geht man davon aus, dass kristalline Silikate nur in der Nähe von Sternen vorkommen und kein Bestandteil des ISM sind. Formen sich protoplanetare Scheiben um Sterne aus den Bestandteilen des ISM, macht dies somit Kristallisationsprozesse im Staub notwendig, um die Beobachtungen zu erklären. Weitergehende, spätere Umwandlungen durch das langsame Anwachsen der Partikel zu Planetesimalen (durch Kollisionen und späterer gravitativer Wechselwirkungen) können ebenfalls in Betracht kommen ([42]), was allerdings höchstens nur in unserem Planetensystem studiert werden kann. Bei diesen Prozessen dominieren natürlicherweise auch die Silikate, da sie den Hauptlieferant für kosmische Materie stellen. Wie komplex dabei die Umwandlungen (auch mit der Zeit) sind, zeigen Analysen von IDPs (interplanetary dust particles: Meteoroiden und kleinste Staubpartikel, die in der oberen Atmosphäre der Erde eingefangen wurden) aus unserem eigenen Planetensystem, in denen nicht nur die relativ einfachen Grundformen wie Pyroxene und Olivine vorkommen, sondern auch kompliziertere Kristallformen, wie die der Phyllosilikate ([43], [29], [14]). Abbildung 2.12 zeigt eine Elektronenmikroskopaufnahme eines solchen IDP.

2.2.1 Entstehung der Silikate

Die meisten Silikate entstehen in und um Sternatmosphären besonders silizium- und sauerstoffreicher AGB und post-AGB Sterne. Dies sind kühle ($T \approx 2000 - 3000K$), leuchtstarke ($L \approx 10^4 L_\odot$) rote Riesensterne, die einem starken Masseverlust unterliegen (ca. $10^{-7} - 10^{-4} M_\odot/a$). AGB Sterne gehören zu den wichtigsten Staubquellen im Universum. Im Zuge der Abkühlung der sich ausbreitenden Atmosphärenhülle können die im Stern vorhandenen Elemente sich zu Molekülen zusammenschließen. Bei fortschreitender Ausbreitung der Sternatmosphäre formen sich dann zuerst kleine Kernpartikel aus schon sehr früh kondensierenden Oxiden, wie z.B. Al_2O_3 , das sich durch weitere Reaktionen mit dem Gas zu Hibonit und Spinell umsetzen kann. Schon die IRAS Mission konnte in der Umgebung sauerstoffreicher AGB Sterne Banden im MIR Bereich messen, die auf Oxide des Aluminiums deuteten (so beispielsweise eine $12\mu m$ Bande die dem $\gamma-Al_2O_3$ zugeordnet werden konnte ([15])).

Bei weiterer Abkühlung setzen sich an diesen Keimen schließlich Magnesiumsilikate wie $MgSiO_3$ und Mg_2SiO_4 zumeist im amorphen Zustand an, typischerweise bei Temperaturen von $900 - 1100K$ und Drücken um $10^{-5} Pa$. Bei hinreichend hoher Temperatur und langsamer Abkühlung bilden sich sogar Kristallisationskeime, die zu Kristallen anwachsen können. Um die zumeist runden Silikatpartikel kondensieren schließlich flüchtige Stoffe, wie organische Verbindungen, Ammoniak oder aber auch amorphes Wassereis. Diese Konglomerate aus diversen kondensierten Materialien können zu größeren Partikeln verklumpen, die dann als Staubteilchen frei im All zu finden sind. Die Staubteilchen können von poröser und lockerer bis kompakter und eher festerer Natur sein (wie diese erzeugt werden können zeigen Simulationen von miteinander kollidierenden Staubteilchen, siehe dazu auch [48]).

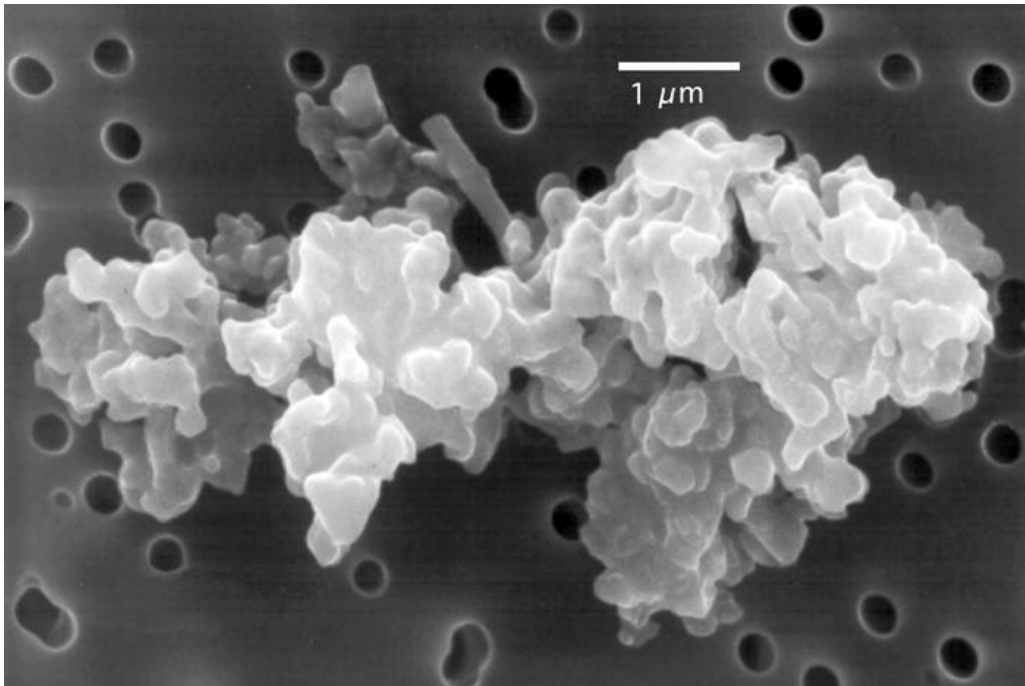


Abbildung 2.12: Elektronenmikroskopaufnahme eines porösen, chondritischen IDP, [28]

Natürlicherweise ist das keineswegs der Endzustand. Durch den Kollaps von Molekülwolken, die sich zum Teil aus den Hüllen der ehemaligen AGB Sterne zusammensetzen, können sich neue Sterne formen, in deren Folge ein Großteil der kondensierten Materie verdampft und wieder Teil des neugeformten Sterns wird, während sich der Rest in einer protoplanetaren Staubscheibe um das Zentralgestirn sammelt. In den inneren Regionen solcher Scheiben finden innerhalb der Staubpartikel Temperprozesse statt, die einen Großteil des amorphen Silikats kristallisieren lassen⁶. Dass dem so ist, zeigen die Spektren von Herbig Ae/Be-Sterne und ihren protoplanetaren Staubscheiben ([5],[32]), wobei der Grad der Häufigkeit der kristallisierten Silikate vom Abstand zum Zentralgestirn sowie der Größe und natürlich der chemischen Zusammensetzung der Scheibe abhängt.

In der Nähe des Sterns ist die Eishülle verdampft, dennoch ist der Staub auch hier agglomert und kann sich zu größeren Gebilden zusammenfügen (begünstigt durch die Abkühlung und den damit verbundenen schwächer werdenden Gasdruck), die zuerst nur wenige Millimeter messen sich aber später (ab einem Durchmesser von etwa 1m) unter stärker werdenden Gravitationskräften zu Kilometer großen Gesteinsbrocken zusammensetzen (Ein Skizze des möglichen Staubzyklus zeigt Abbildung 2.13). In den äußeren Regionen der Staubscheiben verbleiben meist die ungetemperten, amorphen Silikate in Form der mit Eis ummantelten Partikel, die sich allerdings mit aus der inneren Scheibe durch Transportprozesse, wie

⁶weswegen man auch in den inneren Regionen unseres Planetensystems zumeist kristallisierte Silikate vorfindet

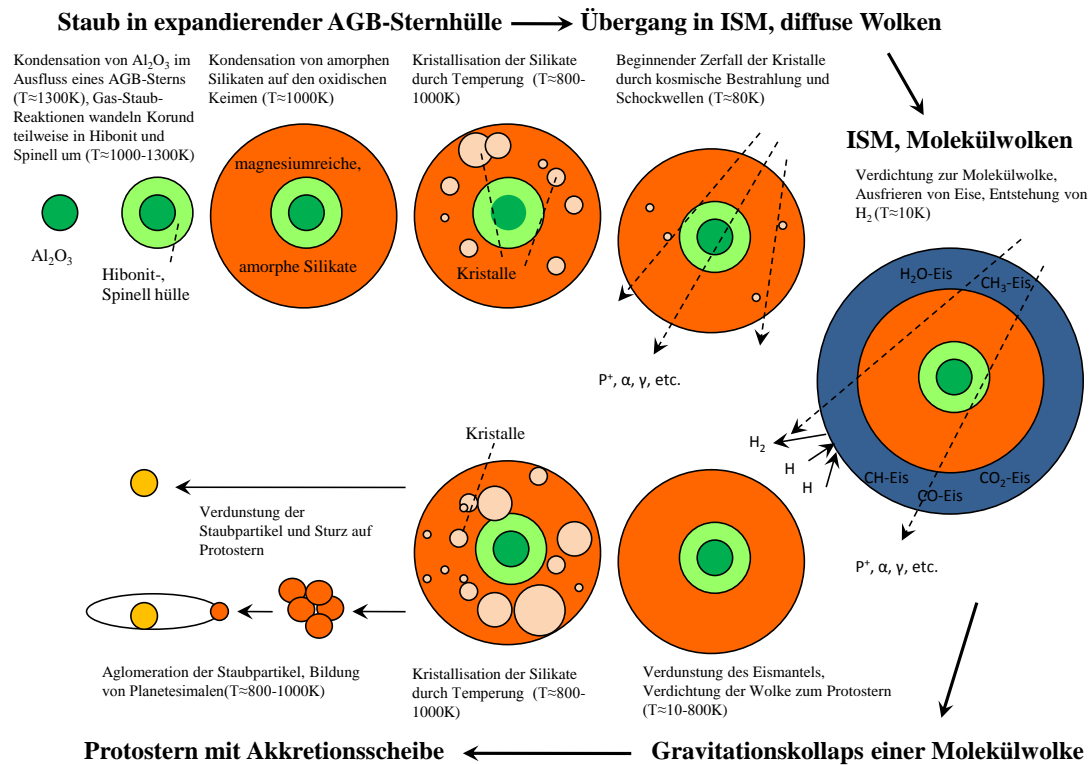


Abbildung 2.13: möglicher Werdegang eines kosmischen Staubpartikels, Skizze nach [15]

Sonnenwinde oder Partikelströme, kommende kristallinen Staubeilchen durchmischen. So wird auch hier mit Wassermolekülen, Ammoniak und organische Verbindungen der Staub zu Kilometer durchmessenden Gebilden, den Kometen, zusammengeschlossen.

Vielfach ist dabei noch unklar, welche chemischen Reaktionen in den sich formenden Planetesimalen und Kometen stattfinden und wie sich die Gesteine bilden, die man in Form von Meteoriten auf der Erde gefunden hat. Manche gehen aber von einer fortschreitenden Diagenese der Mineralien in größeren Körpern (insbesondere Kometen) aus, die durch Einschlüsse von Wasser und den stärker werdenden Gravitationskräften begünstigt wird ([42]). Diese These wird unterstützt durch die Tatsache, dass wasserhaltige Phyllosilikate in Meteoriten und IDPs entdeckt worden sind, die sich mittels thermischer Induzierung zunächst aus Pyroxenen und später einsetzender langsamer Wasseraufnahme gebildet haben müssen.

2.2.2 Meteorite und Kometen

Meteorite und Kometen spiegeln die Bestandteile unseres Sonnensystems, wie sie zum Teil sogar noch vor der Bildung der Planeten aus den frühen Planetesimalen vorherrschten, wider. Insbesondere die chemische Zusammensetzung der Kometen, so die gängigsten Annahmen, ist in etwa die gleiche wie in den Zeiten der Entstehung unseres Sonnensystems. Während Kometen aber weit außerhalb der Sonnenumgebung entstanden und selbst zu Beginn scheinbar nur wenigen chemischen Veränderungen unterlagen, sind Meteorite häufig

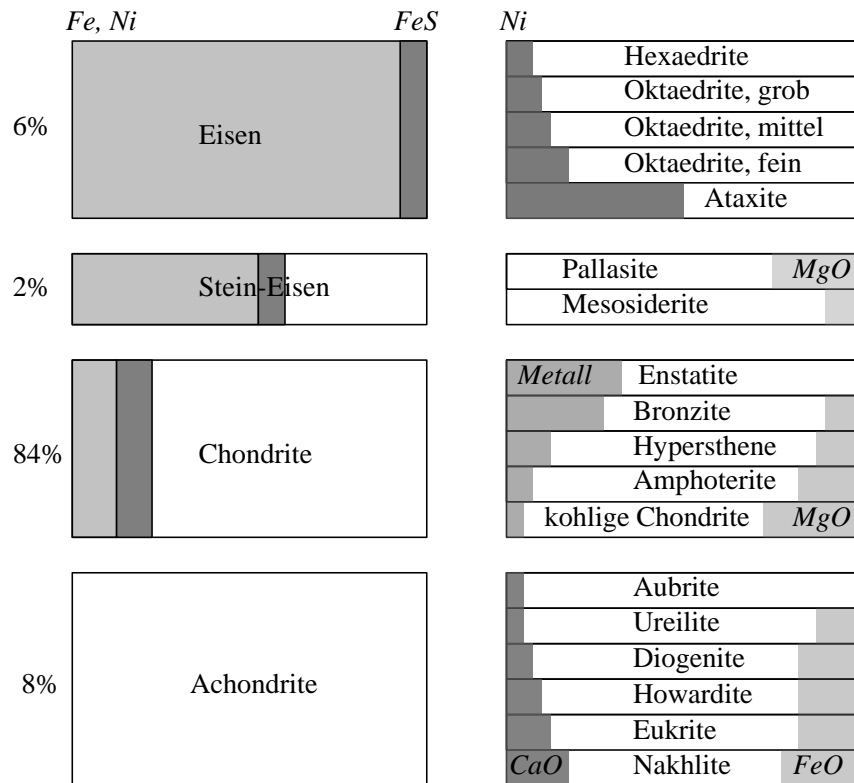


Abbildung 2.14: Einteilung der Meteorite in vier Hauptklassen, nach dem Verhältnis von Metall (grau) zu Silikat (weiß). links außen ist die Prozentzahl der Fälle angegeben, die feinere Unterteilung erfolgt nach chemischen und strukturellen Kriterien (nach E. Anders (1969)).

Produkte von Zusammenstößen größerer Asteroiden aus den inneren Teilen des Sonnensystems.

Tatsächlich kommt der Hauptteil der Meteorite in sonnennaher Umgebung aus dem Asteroidengürtel zwischen Mars und Jupiter und unterlag vielfachen strukturellen und chemischen Veränderungen. Im Entstehungsstadium des Sonnensystems sind neben den Temperprozessen auch chemische Umwandlungen denkbar, die in sonnennaher Umgebung den Staub verändert haben. Auch müssen Eisenmeteorite Trümmer der Kerne schon differenzierter Planetesimale sein, die bei Zusammenstößen zerstört worden sind. Denkbar sind auch später anlaufende und über lange Zeiträume hinweg andauernde thermische Strukturveränderungen durch die sich bildenden Planetoiden. Eine bedeutende Rolle bei der Erforschung der Frühzeit unseres Planetensystems kommt dabei den kohligten Chondriten zu, die anders als die Kometen uns relativ leicht zugänglich sind, sich aber dennoch seit ihrer Entstehung kaum verändert haben und deren Entstehung zu einem Großteil noch unerklärt ist. In ihnen sind neben winzigen Diamantkörnern auch kleine interstellare Staubpartikel gefunden worden (näheres zur Einteilung der Meteoriten in die unterschiedlichen Klassen siehe Abbildung 2.14).

Kometen stellen auf der anderen Seite eine wesentliche Quelle für die IDPs dar. Aus Proben ihrer Schweife ist deren chemische Zusammensetzung ermittelt und mit den eingefangenen IDPs aus der oberen Erdatmosphäre verglichen worden. Die submillimeter großen, in ihrer

chemischen Zusammensetzung den Chondriten ähnelnden (deshalb häufig auch als chondritisch bezeichneten) IDPs bestehen hauptsächlich aus Enstatit und Forsterit, aber auch glasartige, präsolare Silikatpartikel, so genannte GEMS (glass with embedded metals and sulfides), und die schon mehrfach angesprochenen Phyllosilikate hat man nachweisen können. Nicht nur die Infrarotspektren vieler Kometen deuten demnach auch auf das Vorhandensein kristalline Silikate hin ([38], [51]), deren Ursprung allerdings noch debattiert wird. Die Tatsache aber, dass auch in den äußeren Bereichen von protoplanetaren Scheiben junger Sterne kristalline Silikate gefunden wurden, macht eine weitreichende Durchmischung des Materials in den Scheiben nötig, obgleich es auch Theorien gibt, welche Schockwellen und Strahlungstöße des Zentralgestirns als in situ Umwandler von amorphen in kristallinen Silikate sehen [4].

3 Die Wechselwirkung von Licht mit Staub

Licht, oder besser das Spektrum der elektromagnetischen Strahlung, ist das wohl bedeutendste Instrument wissenschaftlicher Forschung geworden. Nicht nur da wir Menschen den Großteil unserer Wahrnehmung über Licht beziehen (der sichtbare Anteil ist ohnehin nur verschwindend gering im Vergleich zum Gesamtspektrum), sondern auch, weil fast alle Vorgänge im Universum (und damit auch auf der Erde) Strahlung in Form von Licht aussenden. Das Verständnis der Wechselwirkung von Licht mit seiner Umgebung und umgekehrt ist daher eine wichtige Voraussetzung um physikalische Vorgänge zu begreifen und auch beschreiben zu können.

3.1 Allgemeines

Wendet man seine Aufmerksamkeit den makroskopischen Resultaten der Vorgänge in Medien bei Einfall elektromagnetischer Strahlung zu, was in den meisten Fällen für eine befriedigende Beschreibung vollkommen ausreicht, so kommt man an der Benutzung der Maxwellgleichungen nicht vorbei, um solche Vorgänge zu beschreiben. Diese Gleichungen können in SI-Einheiten wie folgt geschrieben werden:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (3.1)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}}, \quad (3.2)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (3.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \dot{\mathbf{D}}, \quad (3.4)$$

$$\nabla = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{pmatrix}, \quad (3.5)$$

wobei \mathbf{E} die elektrische Feldstärke, ρ die Raumladungsdichte, \mathbf{D} die elektrische Verschiebung, \mathbf{H} die Magnetfeldstärke, \mathbf{j} die Stromdichte und \mathbf{B} die magnetische Flussdichte darstellen. Man nennt dieses System von Gleichungen auch Feldgleichungen. Um dieses System zu lösen, benötigt man noch bestimmte Bedingungen, welche die Verbindung zwischen den einzelnen Größen realisieren. Diese werden häufig als Materialgleichungen bezeichnet:

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (3.6)$$

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu} \quad (3.7)$$

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \quad (3.8)$$

(ε - Dielektrizitätskonstante, μ - magnetische Permeabilität, σ - elektrische Leitfähigkeit,). Diese Koeffizienten hängen im Allgemeinen sehr stark vom Material und der Frequenz der einfallenden Strahlung ab.

Betrachtet man zunächst die Maxwellgleichungen im Vakuum für ein zeitlich, veränderliches Feld ($\rho = 0, \mathbf{j} = 0, \varepsilon = \varepsilon_0$ (Dielektrizitätskonstante im Vakuum) = $8,85 \cdot 10^{-12} \text{C}^2/\text{Nm}^2$, $\mu = \mu_0$ (Permeabilität im Vakuum) = $12,57 \cdot 10^{-7} \text{Weber}/\text{Am}$)

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad (3.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (3.10)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3.11)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (3.12)$$

so erhält man mit Hilfe der Vektoridentität

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} \equiv \nabla \cdot (\nabla \cdot \mathbf{E}) - (\nabla \cdot \nabla) \mathbf{E} = -\frac{\partial(\nabla \times \mathbf{B})}{\partial t}, \quad (3.13)$$

(wobei $\nabla \cdot \mathbf{E} = 0$ nach Voraussetzung) und der Gleichung (3.12) die Wellengleichung für das elektrische Feld im Vakuum:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (3.14)$$

$\nabla^2 = \text{div} \cdot \text{grad} = \Delta$ wird als Laplace Operator bezeichnet¹. Analog zum elektrischen erhält man auch für das magnetische Feld eine Wellengleichung:

$$\nabla^2 \mathbf{B} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial t^2} = 0. \quad (3.15)$$

Die Lösungen tragen die Form ebener Wellen

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}; \quad \mathbf{B} = \mathbf{B}_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (3.16)$$

wobei der \mathbf{k} -Vektor im Allgemeinen komplex ist:

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}' + i\mathbf{k}'' \quad (3.17)$$

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{(-\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r})} e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t)}; \quad \mathbf{B} = \mathbf{B}_0 e^{(-\mathbf{k}'' \cdot \mathbf{r})} e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r} - \omega t)}, \quad (3.18)$$

damit spaltet er die Lösungen des elektrischen und magnetischen Feldes in richtungsabhängige Amplituden- und Phasenanteile auf, was in bestimmten Medien dazu führen kann, dass die Oberflächen konstanter Amplitude und Phase in unterschiedliche Richtungen weisen können (die Welle wird inhomogen); es soll aber zuerst weiterhin mit homogenen, ebenen Wellen im Vakuum gerechnet werden ($\mathbf{k}'' = 0$). Setzt man diese Lösungen in die Ausgangsgleichungen (3.1) und (3.3) ein, so stellt sich heraus, dass \mathbf{B} und \mathbf{E} senkrecht zueinander und zur Ausbreitungsrichtung stehen

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = \mathbf{k} \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (3.19)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E} = \omega \mathbf{B} \quad (3.20)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{B} = -\frac{\omega}{c^2} \mathbf{E} \quad (3.21)$$

¹Es existiert auch ein alternativer Operator, der die zweite zeitliche Ableitung mit einschließt und als D'Alembert-Operator bezeichnet wird: $\nabla^2 \mathbf{E} - \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \square \mathbf{E}$.

damit gilt die Beziehung $k = \frac{\omega}{c}$ und da $k'' = 0$ ist, ist der Wert der Phasengeschwindigkeit $\frac{\partial x}{\partial t} = v_{Ph} = \frac{\omega}{k'}$ gleich c (o.B.d.A. für eine Ausbreitung der Welle in x-Richtung). Wagt man sich von der Annahme eines Vakuums ($\varepsilon, \mu = \varepsilon_0, \mu_0$) weg und geht in lineare, absorbierende Medien ($k'' \neq 0$) über, so muss man berücksichtigen, dass sich die Phasengeschwindigkeit der Welle nun von c unterscheidet, denn

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{k} = k'^2 - k''^2 + 2i\mathbf{k}'\mathbf{k}'' = \omega^2\varepsilon\mu. \quad (3.22)$$

Es sei weiterhin eine homogene Welle vorausgesetzt ($\mathbf{k} = (k' + ik'')\mathbf{e}_k$), dann ist

$$k = k' + ik'' = \omega\sqrt{\varepsilon\mu}. \quad (3.23)$$

Man definiert als Brechungsindex $N = c\sqrt{\varepsilon\mu}$, wobei durch die Komplexität von \mathbf{k} gilt

$$N = n + i\theta; \text{ und damit } \rightarrow v_{Ph} = \frac{c}{n}. \quad (3.24)$$

Durch diesen Umstand wird nun deutlich, dass auch ε im Allgemeinen Fall komplexer Natur ist:

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (3.25)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_0(n^2 - \theta^2) \quad (3.26)$$

$$\varepsilon'' = 2\varepsilon_0n\theta \quad (3.27)$$

Bei einer Absorption wird Energie an das absorbierende Medium abgegeben. Der Poyntingvektor stellt die Energiestromdichte einer elektromagnetischen Welle dar, er ist definiert als

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = \text{Re}((\mathbf{E} \times \mathbf{k} \times \mathbf{E}) \frac{1}{2\omega\mu}) \quad (3.28)$$

Im Falle ebener elektromagnetischer Wellen bedeutet dies

$$\mathbf{S} = \text{Re}(\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}} |\mathbf{E}_0|^2 e^{(-2\mathbf{k}''\mathbf{r})} \cdot e^{2i(\mathbf{k}'\mathbf{r} - \omega t)}) \mathbf{e}_k \quad (3.29)$$

Natürlicherweise ist die Richtung des Energiestromes gleichbedeutend mit der Richtung der Wellenausbreitung, wichtiger für die Absorptionsbetrachtung ist jedoch der Betrag von \mathbf{S}

$$|\mathbf{S}| = \text{Re}\{\sqrt{\frac{\varepsilon}{\mu}}\} |\mathbf{E}_0|^2 e^{-2\mathbf{k}''\mathbf{r}}. \quad (3.30)$$

O.B.d.A soll die Ausbreitung in Richtung der x-Achse geschehen. Wenn man den Poyntingvektor an zwei verschiedenen Positionen in Ausbreitungsrichtung innerhalb des Mediums misst, so ist deren Relation zueinander

$$\frac{|\mathbf{S}_1|}{|\mathbf{S}_2|} = e^{-\alpha(x_1 - x_2)} \quad (3.31)$$

(\mathbf{S} wird häufig auch als I , die Bestrahlungsstärke, angegeben $[\frac{J}{m^2s}]$, auch als Intensität bezeichnet)

mit α als Absorptionskoeffizient

$$\alpha = 2k'' = 2\frac{\omega}{c}\theta = \frac{4\pi\theta}{\lambda}. \quad (3.32)$$

Trifft eine elektromagnetische Welle auf die Grenzfläche zweier Medien, so tritt eine weitere wichtige Wechselwirkung auf, die Reflexion. Ein Teil der einfallenden Strahlung wird von der Oberfläche zurückgeworfen, während der andere durch das Medium läuft. aufgrund der Energieerhaltung und der Stetigkeit der Tangentialkomponente des elektrischen Feldes gilt bei senkrechtem Einfall

$$\mathbf{E}_t - \mathbf{E}_r = \mathbf{E}_e \quad (3.33)$$

$$\mathbf{E}_e^2 = \mathbf{E}_r^2 + \frac{N_2}{N_1} \mathbf{E}_t^2. \quad (3.34)$$

Die Kürzel e , t und r stehen jeweils für einfallend, transmittiert und reflektiert, die einfallende Welle kommt aus Medium 1. Man kann die verschiedenen Felder miteinander direkt in Beziehung setzen, wobei man mit r und \tilde{t} den Reflexions- und den Transmissionskoeffizienten definiert

$$\mathbf{E}_r = r\mathbf{E}_e; \quad \mathbf{E}_t = \tilde{t}\mathbf{E}_e \quad (3.35)$$

mit $r = \frac{1-m}{1+m}$ und $\tilde{t} = \frac{2}{1+m}$ ($m = \frac{N_2}{N_1}$).

Als Reflexionsgrad (Verhältnis von eingestrahelter zu reflektierter Intensität) ergibt sich somit

$$R = |r|^2 = \left| \frac{1-m}{1+m} \right|^2 = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (k_1 - k_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2}. \quad (3.36)$$

Ein wichtiger Umstand betrifft auch den Einfallswinkel unter dem ein Lichtstrahl auf die Oberfläche eines Mediums trifft. Nach dem Reflexionsgesetz ist der Winkel unter dem der reflektierte Strahl die Oberfläche des Mediums verlässt gleich dem des einfallenden Strahls, doch besonders die Intensität des reflektierten Strahls ist vom Einfallswinkel abhängig. Umschrieben wird diese Abhängigkeit von den *Fresnelschen* Formeln, wobei allerdings deutlich wird, dass nun auch die Polarisation der einfallenden Welle eine Rolle bei der Intensitätsbetrachtung bekommt. Bedeute \parallel parallele Polarisation und \perp senkrechte Polarisation zur Einfallrichtung so ist

$$r_{\perp} = \frac{E_{\perp r}}{E_{\perp e}} = \frac{\cos\Theta_t - m\cos\Theta_e}{\cos\Theta_t + m\cos\Theta_e}; \quad \tilde{t}_{\perp} = \frac{E_{\perp t}}{E_{\perp e}} = \frac{2\cos\Theta_e}{\cos\Theta_t + m\cos\Theta_e} \quad (3.37)$$

$$r_{\parallel} = \frac{E_{\parallel r}}{E_{\parallel e}} = \frac{\cos\Theta_e - m\cos\Theta_t}{\cos\Theta_e + m\cos\Theta_t}; \quad \tilde{t}_{\parallel} = \frac{E_{\parallel t}}{E_{\parallel e}} = \frac{2\cos\Theta_e}{\cos\Theta_e + m\cos\Theta_t} \quad (3.38)$$

(Θ_e ist der Einfallswinkel und Θ_t der Transmissionswinkel unter dem die Strahlung in das Medium gebrochen wird). Es gelte ferner das Snelliussche Brechungsgesetz $\frac{\sin\Theta_e}{\sin\Theta_t} = m$. Vergleicht man die parallel zur Ausbreitungsrichtung polarisierte mit der senkrecht zur Ausbreitungsrichtung polarisierten Welle, so stellt sich ein besonderes Merkmal bei senkrechter Polarisation heraus. Ab einem bestimmten, Material abhängigen Winkel gibt es im reflektierten Strahl ein ausgezeichnetes Intensitätsminimum. Der Winkel wird *Polarisations-* oder *Brewsterwinkel* genannt, da die reflektierte Strahlung vorwiegend parallel zur Strahlrichtung polarisiert wird (bei Nichtleitern sogar vollständig).

Die gemachten Betrachtungen der Reflexion und der Transmission setzen stillschweigend nicht magnetisierbare ($\mu = \mu_0$) Medien voraus, die sich zudem stets linear, isotrop und homogen in den Größen der Dielektrizität und des \mathbf{k} -Vektors verhalten. Viele Medien, insbesondere Kristalle verletzen jedoch die Vorgaben, speziell die der Isotropie, so dass

man ε im Allgemeinen als Tensor der 2. Stufe ansehen sollte und von vornherein auch die Linearität nicht als gegeben voraussetzen kann. Da die meisten Vorgänge optischer Natur aber sehr gut im Rahmen einer linearen Theorie handhabbar sind, genügen die gemachten Betrachtungen völlig und sollen als Grundlage der weiteren Kapitel dienen.

3.2 Modelle der Absorption

Es gibt im Wesentlichen drei Arten von Mechanismen, die bei Festkörpern zu einer Absorption elektromagnetischer Strahlung führen können. Zum einen sind dies Anregungsmechanismen der Elektronen in den Bändern, Schwingungen des Gitters (der Atomrümpfe) und nukleare Anregungen (da diese für die Infrarotspektroskopie keine Rolle spielen, werden sie hier auch nicht näher erläutert). Für die Beschreibung der elektronischen Anregung in Festkörpern wird meist das Drude/Sommerfeld-Modell der freien Elektronen in Metallen bzw. das Lorentz-Modell der gebundenen Elektronen in Isolatoren aufgeführt. Beides sind klassische Theorien und dem Bändermodell unterlegen, doch im Gegensatz zu diesem lassen sich mit ihnen konkrete, mathematische Aussagen über Form und Intensität von Absorptionsbanden machen was mit dem Bändermodell (so gut wie) unmöglich ist. Das Drude/Sommerfeld-Modell geht von freien, sich zwischen den Atomrümpfen bewegendem Leitungselektronen aus, die zusammen das so genannte Elektronengas bilden, deren Energie nach Drude Maxwell-Boltzmann verteilt ist, während sie durch Sommerfeld eine Fermi-Dirac Verteilung erfahren². Durch die Möglichkeit der freien Bewegung im Gitter, die im Bändermodell durch die Überlappung von Valenzband und Leitungsband verursacht wird, können die Elektronen nahezu jeder Schwingung einfallender elektromagnetischer Strahlung folgen, was besonders im Sichtbaren und Infraroten zu verstärkter Reflexion führt (metallischer Glanz).

3.2.1 Das Lorentz-Modell

Das Lorentz-Modell, Anfang des 20. Jh aufgestellt, geht formal von geladenen Teilchen (Elektronen, Ionen) aus, die in einem harmonischen Potential festgehalten werden (ähnlich einer Masse an einer Feder) und deren Bewegungsgleichung die Form

$$m\ddot{\mathbf{x}} + b\dot{\mathbf{x}} + K\mathbf{x} = e\mathbf{E}_{local} \quad (3.39)$$

hat. Die Teilchen sind in diesem Modell simple Oszillatoren, \mathbf{x} ist deren Auslenkung vom Gleichgewicht, $K\mathbf{x}$ die rücktreibende Kraft, $b\dot{\mathbf{x}}$ die Dämpfung, e und m sind Ladung und Masse und \mathbf{E}_{local} das lokale elektrische Feld, welches zur Auslenkung führt. Die Teilchen sind unabhängig voneinander aufgehängt. Es stellen sich zwei Lösungen dieser Gleichung ein: ein vorübergehender, der durch die Dämpfung rasch verschwindet und ein oszillatorischer mit derselben Frequenz wie das antreibende Feld.

$$\mathbf{x} = \frac{(e/m)\mathbf{E}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (3.40)$$

mit $\omega_0^2 = K/m$ und $\gamma = b/m$ stellt die Oszillatorlösung dar. Im Allgemeinen ist diese Lösung komplex und Auslenkung und Feld nicht in Phase, was man aber mit Hilfe der

²Die Sommerfeldsche Theorie stellt insofern eine Erweiterung von Drude dar, da sie mit der Fermi-Dirac Statistik auch die Quantenmechanik in die Beschreibung hineinfließen lässt.

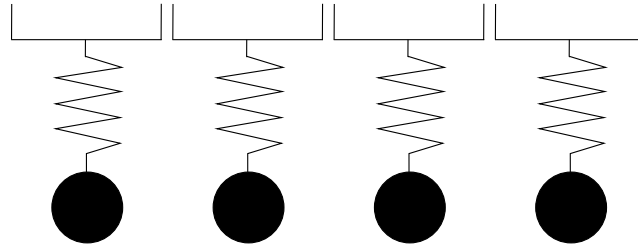


Abbildung 3.1: Das Lorentzmodell; die einzelnen Oszillatoren können unabhängig voneinander in Schwingungen versetzt werden.

Umschrift $Ae^{i\Omega}(e\mathbf{E}/m)$ für die Auslenkung charakterisieren kann. A ist in diesem Fall die Amplitude und Ω der Phasenwinkel, mit

$$A = \frac{1}{[(\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2\omega^2]^{1/2}}, \quad (3.41)$$

$$\Omega = \tan^{-1} \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (3.42)$$

Bei niedrigen Frequenzen ($\omega \ll \omega_0$) ist der Oszillator annähernd in Phase mit der auslenkenden Kraft ($\Omega \simeq 0^\circ$), während bei hohen Frequenzen ($\omega \gg \omega_0$) beide um 180° außer Phase laufen. Nun sind die Absorptionen im mittlerem bis fernem Infrarotem fast ausschließlich auf Gitterschwingungen zurückzuführen. Es stellt sich somit berechtigterweise die Frage, ob die Betrachtung der Auslenkung der geladenen Teilchen auch auf Schwingungen des Gitters übertragbar sind, denn Atome sind global gesehen elektrisch neutrale Teilchen. Glücklicherweise spielt dieser Umstand in diesem Fall nur eine untergeordnete Rolle, denn durch die räumliche Trennung von Atomkern und Hülle sind beide relativ zueinander verschiebbar, was sie letztlich auch wieder polarisierbar macht: bei Einwirkung eines elektrischen Feldes werden die Kerne in die eine, die Elektronen in die jeweils andere Richtung gezogen. Das Ergebnis sind polarisierte Atome, die alle die gleiche Ausrichtung haben. Bei Materialien bestehend aus polarisierten Molekülen werden eben diese bei Einwirkung eines äußeren elektrischen Feldes entsprechend ausgerichtet. Bei Gitterschwingungen sind es allerdings bloß die Kerne, die den Hauptanteil der Bewegungsenergie übertragen und zur Gesamtbewegung des Gitters beitragen und somit als Oszillator auftreten.

Werden nun die Oszillatoren durch ein von außen kommendes elektrisches Feld ausgelenkt, so induzieren sie folglich (denn es sind elektrisch geladene Teilchen) ein Dipolmoment. Das induzierte Dipolmoment eines Oszillators \mathbf{p} ist $q\mathbf{x}$, q ist die Ladung des Oszillators. Wenn n die Oszillatordichte ist und \mathbf{P} die Polarisationsdichte, dann gilt:

$$\mathbf{P} = n\mathbf{p} = nq\mathbf{x} = \frac{\omega_P^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \varepsilon_0 \mathbf{E}. \quad (3.43)$$

mit der Plasmafrequenz $\omega_P = \sqrt{\frac{ne^2}{m\varepsilon_0}}$. Polarisation und elektrisches Feld sind durch die elektrische Suszeptibilität χ miteinander verknüpft:

$$\mathbf{P} = \chi \varepsilon_0 \mathbf{E}, \quad (3.44)$$

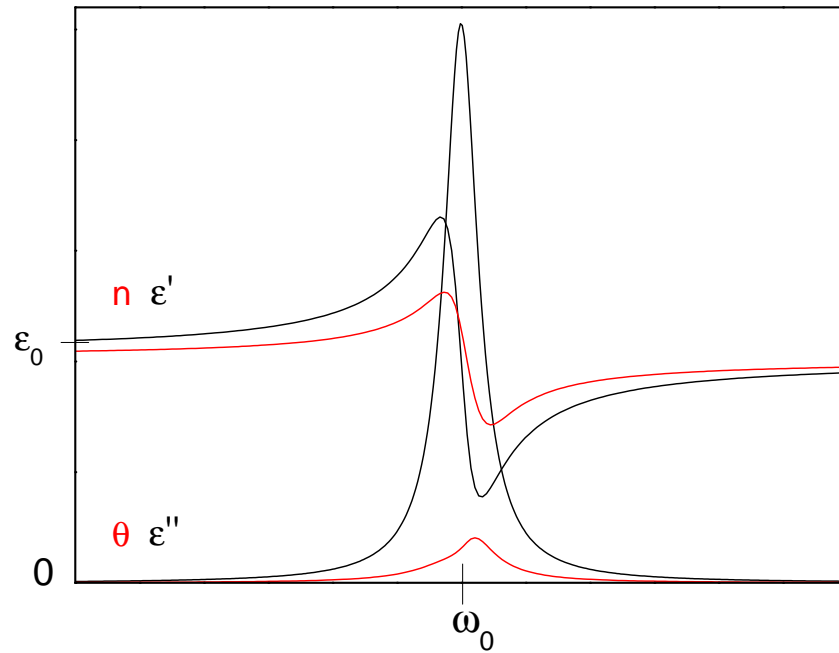


Abbildung 3.2: Schematischer Verlauf von Real- und Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante und der Brechzahl

wobei \mathbf{P} die Dimension der elektrischen Verschiebung hat, denn es gilt in Medien:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}. \quad (3.45)$$

Mit Gleichung (3.6) und (3.43) erhält man damit für die Dielektrizitätszahl

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi) = \varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_0 \omega_P^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (3.46)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 \left(1 + \frac{\omega_P^2 (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \right) \quad (3.47)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 \omega_P^2 \gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (3.48)$$

Wie Real- und Imaginärteil dieser Lösung aussehen zeigt Abbildung 3.2, das Maximum des Imaginärteils liegt für kleine Dämpfungen bei ungefähr $\omega = \omega_0$ und die Halbwertsbreite beträgt γ . Ebenso zeigt Abbildung 3.2 die berechneten Werte für n und θ , es wird deutlich, dass, wie der Realteil von ε , auch der reelle Brechungsindex zuerst einem konstanten Anstieg Folge leistet, um dann in der Nähe von ω_0 stark abzufallen und anschließend wieder anzusteigen. Die Abhängigkeit der optischen Parameter von der Frequenz der einfallenden Strahlung nennt man *Dispersion*, den Bereich des Anstiegs des reellen Brechungsindex *normale* und den des Abfalls *anomale* Dispersion.

Quantenmechanisch betrachtet ergeben sich ganz ähnliche Resultate, obgleich die phänomenologische Interpretation eine andere ist. Die Energie wird nicht durch eine einfallende

elektromagnetische Welle übertragen, sondern durch Photonen, einzelne Energiequanten. Die Verbindung zwischen den beiden Formen liefert die Gleichung $E = \hbar\omega$. Trifft ein Photon auf Materie, kann dieses absorbiert werden und gibt seine Energie und seinen Impuls an das Medium ab und erzeugt eine andere Form quantenmechanischer Anregung. Eine dieser Formen stellt das Phonon dar, eine quantisierte Gitterenergie. Wird die Energie des Photons nicht vollständig absorbiert, sondern nur zum Teil in Phononen umgewandelt, spricht man von *inelastischer* Streuung. Die Energiedifferenz wird in Form eines anderen Photons gestreut. Dieser Prozess ist für die Raman-Spektroskopie wesentlich. Für die Dielektrizitätszahl ergibt sich aus dieser Sicht somit

$$\varepsilon = 1 + \sum_j \varepsilon_0 \frac{(ne^2/m\varepsilon_0)f_{ij}}{\omega_{ij}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}. \quad (3.49)$$

Summiert wird über verschiedene angeregte Zustände j , die einen energetischen Abstand $E_{ij} = \hbar\omega_{ij}$ zum Grundzustand i besitzen und mit einer Wahrscheinlichkeit von γ_j angeregt werden können.

3.2.2 Modell multipler Oszillatoren

Das Modell des Lorentz'schen Oszillators ist trotz seiner Einfachheit erstaunlich präzise, jedoch für speziellere Betrachtungen hinsichtlich einzelner Banden nicht mehr anwendbar. Man muss sich vor Augen halten, dass reale Verbindungen aus unterschiedlichen Atomen mit variablen Abständen aufgebaut sind und dementsprechend ein einzelner Oszillator nicht ausreichen kann, um die Spektren hinreichend genau zu beschreiben.

Aufgrund dessen führt man eine Näherung mit mehreren Oszillatoren mit verschiedenen Kraftkonstanten der Lorentz'schen Form ein, die der quantenmechanischen Form des einfachen Oszillators sehr ähnlich ist, nur dass diese wiederum nur einen einzelnen Oszillator betrachtet. Summiert man über eine bestimmte Anzahl harmonischer Oszillatoren, erhält man im allgemeinen Fall

$$\varepsilon = \varepsilon' + \sum_j \frac{\varepsilon_0 \omega_{Pj}}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}, \quad (3.50)$$

ω_{Pj} ist die Plasmafrequenz des j -ten Oszillators und ε' symbolisiert hierbei den Effekt der dielektrischen Funktionen für hohe Frequenzen summiert für alle Oszillatoren. n und θ sind allerdings nicht so leicht summierbar, sie müssen aus ε berechnet werden.

3.2.3 Der anisotrope Oszillator

Es wurde bereits angedeutet, dass in realen Medien zumeist unterschiedliche Atome mit variablen Abständen eingebaut sind, sei es in Kristallen oder in amorphen Körpern. Die Konsequenz all dessen für die Spektren wird zum Teil durch das Modell multipler Oszillatoren beschrieben, doch setzt dieses Modell nach wie vor Isotropie voraus, was für die meisten Kristalle nicht zutrifft. Diese Tatsache verkompliziert in vielfacher Weise die theoretische und experimentelle Betrachtung der Absorption³. In den vorangegangenen Abschnitten wurde ε stets als skalarer Term begriffen, es stellt sich aber heraus, dass dieser Parameter

³Man kann die vorangegangene Betrachtungsweise auch als eindimensionale Annäherung verstehen, die 'nur' auf drei Dimensionen erweitert werden muss

im Allgemeinen einen Tensor der zweiten Stufe darstellt, der allerdings häufig symmetrisch ist:

$$\bar{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_2 & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_3 \end{pmatrix}, \quad (3.51)$$

mit $\mathbf{D} = \bar{\epsilon}\mathbf{E}$. Betrachtet man in dieser Weise eine sich in z-Richtung ausbreitende Welle (das elektrische Feld sei in x- und y-Richtung polarisiert), so erkennt man, dass sich die grundsätzliche Polarisierung nicht ändert, wohl aber sind die Brechungsindizes voneinander verschieden ($N = c\sqrt{\epsilon\mu}$). ϵ_3 spielt dabei allerdings keine Rolle, da das elektrische Feld keine Komponente in z-Richtung besitzt. Wenn gilt $\epsilon_1 = \epsilon_2$, dann wird die z-Achse (in die die Welle propagiert) auch die optische Achse oder c-Achse genannt. In Frequenzregionen hingegen, wo die Absorption niedrig und die beiden Dielektrizitätszahlen unterschiedlich sind, man also unterschiedliche Brechungsindizes hat, tritt das Phänomen der Doppelbrechung auf. Sehr häufig wird das Modell des anisotropen Oszillators mit in den verschiedenen Achsenrichtungen weisenden Federn verglichen, die an ein Atom angeknüpft sind, und die unterschiedlichen Dielektrizitätszahlen darstellen sollen. Das Feder-Modell macht die Beziehung des anisotropen Oszillators zu den sieben verschiedenen Kristallsystemen deutlich:

isotrope Kristalle, $\epsilon_1 = \epsilon_2 = \epsilon_3$. Dies sind die amorphen Festkörper, die meisten Flüssigkeiten und kubische Kristallsysteme.

uniachsiale Kristalle, $\epsilon_1 = \epsilon_2 \neq \epsilon_3$. Tetragonale, hexagonale und trigonale Kristallsysteme.

biachsiale Kristalle, $\epsilon_1 \neq \epsilon_2 \neq \epsilon_3$. Die orthorhombischen, triklinen und monoklinen Kristallsysteme, wobei bei den triklinen und monoklinen Systemen Real- und Imaginärteil in verschiedene Richtungen weisen.

3.2.4 Debye'sches Relaxationsmodell

Neben diesen Modellen von Lorentz existiert auch noch ein Modell von Debye, welches die Polarisierung von Molekülen in Flüssigkeiten beschreibt, aber auch zur Beschreibung von dotierten Halbleitermaterialien herangezogen werden kann. Im Grunde geht es von permanenten, frei beweglichen Dipolen aus, die beständig aufgrund statistischer, thermischer Bewegungen versucht sind im Gleichgewicht, d.h. im unpolarisierten Zustand, zu verharren. Bei Aktivierung eines äußeren elektrischen Feldes wirkt dieses Bestreben damit der Polarisierung entgegen. Im Gegensatz zum Lorentz'schen Oszillator aber werden dabei keine Schwingungen angeregt, vielmehr unterliegen die Dipole dadurch einer Art überstarken Dämpfung, die jede Schwingung verhindert.

Setzt man voraus, dass die Rate des Abfalls der Polarisierung bei einmaligem Ein- bzw. Ausschalten eines konstanten elektrischen Feldes der Stärke E_0 proportional zur Polarisierung selbst ist:

$$\frac{dP(t)}{dt} = (P_\infty - P(t)) \cdot \frac{1}{\tau} \quad t \geq 0, \tau = \text{constant}, \quad (3.52)$$

wobei P_∞ die Polarisierung nach Ablauf einer unendlich langen Zeitspanne ist, so erhält man bei Aktivierung des Feldes:

$$P(t) = P_\infty - P_\infty e^{-t/\tau} + P_0 e^{-t/\tau} \quad (3.53)$$

bzw. der Deaktivierung:

$$P(t) = P_0 e^{-t/\tau} \quad (3.54)$$

(es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Dipole in einer hinreichend dünnen Lösung vorliegen und sich gegenseitig nicht beeinflussen können). P_0 ist in diesem Falle die Polarisierung zum Zeitpunkt 0, sprich zum Zeitpunkt des Einschaltens bzw. Abschaltens des elektrischen Feldes. Liegen vor dem Zeitpunkt der Aktivierung keinerlei Polarisierungen vor, ist P_0 trotzdem nicht gleich Null, da beim Einschalten instantan eine Polarisierung der Elektronen und Schwingungsfreiheitsgrade innerhalb der Dipolmoleküle der Größe $P_0 = \varepsilon_0 \chi_{0\nu} E_0$ erzeugt wird ($\chi_{0\nu}$ stellt hier die Suszeptibilität bei Frequenzen dar, die klein sind im Vergleich zu charakteristischen Schwingungsfrequenzen)[6]. τ ist die Zeitkonstante des Abfalls und P_∞ , die maximal erreichbare Polarisierung, lässt sich mit $P_\infty = \varepsilon_0 \chi_{0d} E_0$ umschreiben, wobei χ_{0d} die Suszeptibilität bei Frequenzen, die klein sind im Vergleich zu den Dipol-Schwingungsfrequenzen, darstellt (man spricht auch von der statischen Suszeptibilität). Dadurch erhält man aus Gl. (3.53):

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi_{0\nu} E_0 + \varepsilon_0 (\chi_{0d} - \chi_{0\nu}) [1 - e^{t/\tau}] E_0. \quad (3.55)$$

Ist das elektrische Feld zeitabhängig muss Gl. (3.55) zu

$$P(t) = \varepsilon_0 \chi E(t) = \varepsilon_0 \chi_{0\nu} E(t) + \varepsilon_0 (\chi_{0d} - \chi_{0\nu}) \int_{t_0}^t E(t') \frac{d}{dt'} [e^{-(t-t')/\tau}] dt' \quad (3.56)$$

umgeschrieben werden⁴. Ein sich periodisch in der Zeit änderndes elektrisches Feld ($E = E_0 e^{-i\omega t}$), kann durch die Integration dabei nur einen nennenswerten Beitrag des zweiten Terms liefern, wenn die Frequenz des Feldes klein genug gegenüber der der Schwingungen der Dipole ist. Andernfalls können die Moleküle dem Feld nicht mehr folgen und damit auch nicht polarisiert werden. Die Suszeptibilität kann in diesem Bereich durch

$$\chi = \chi_{0\nu} + \frac{\chi_{0d} - \chi_{0\nu}}{1 - i\omega\tau} \quad (3.57)$$

ausgedrückt werden. Daraus folgt die Dielektrizitätskonstante

$$\varepsilon = \varepsilon_{0\nu} + \frac{\varepsilon_0 (\chi_{0d} - \chi_{0\nu})}{1 - i\omega\tau} \quad (3.58)$$

mit den Real- und Imaginärteilen

$$\varepsilon' = \varepsilon_{0\nu} + \frac{\varepsilon_0 (\chi_{0d} - \chi_{0\nu})}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{\omega \tau \varepsilon_0 (\chi_{0d} - \chi_{0\nu})}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (3.59)$$

Der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten hat ein Maximum bei $\omega = 1/\tau$ und ist dem Verlauf von ε'' des Lorentz'schen Oszillators nicht unähnlich. Anders ist das bei ε' . Hier

⁴Dies kann prinzipiell über die schrittweise Änderung des elektrischen Feldes und der damit verbundenen Änderung der Polarisierung hergeleitet werden ([6]).

sinkt der Wert ausgehend von ε_{0d} bei langen Wellenlängen stetig bis zu dem Wert $\varepsilon_{0\nu}$, welcher den Beitrag der permanenten Dipole nicht mehr enthält. Aufgrund der vergleichsweise hohen Trägheit der Dipol-Moleküle treten Absorptionen durch die Debye'sche Relaxation in der Regel dabei nur im Mikrowellenbereich elektromagnetischer Strahlung auf (typische Werte für τ liegen im Bereich von einigen $10^{-11} - 10^{-12} \text{ s}$, was ein ω_{max} von 10^{12-13} Hz bedeutet und im Zentimeter-Bereich der Wellenlänge liegt).

Die Relaxation hängt zudem stark von der Temperatur ab, die die statistischen Prozesse der Dipole steuert. Debye hat schon früh eine einfache Formel für die Relaxationszeit gefunden, die diese Abhängigkeit trägt. Demnach kann für eine Kugel mit dem Radius a in einer Flüssigkeit der Viskosität η diese Zeit mit

$$\tau = \frac{4\pi\eta a^3}{k_B T} \quad (3.60)$$

umschrieben werden. Für einfache Dipol-Flüssigkeiten (wie beispielsweise Wasser) stimmen die berechneten Werte dieser einfachen Theorie erstaunlich gut mit den experimentellen Daten überein (siehe dazu auch [6]).

3.3 Gitterschwingungen

In dem vorangegangenen Abschnitt wurde die Absorption von Licht und die daraus resultierende Schwingung abgekoppelt vom Gitter betrachtet und statt dessen ein Dämpfungsterm eingeführt, welcher die Abgabe der übertragenen Energie repräsentieren sollte. In einem Gitter sind die Atome miteinander gekoppelt und eine einmal angeregte Schwingung breitet sich über das gesamte Gitter aus. Das Potential welches das Gitter für ein einzelnes Atom bildet, hat im Allgemeinen die Form eines anharmonischen Oszillators, doch lässt sich dieses für kleine Auslenkungen harmonisch annähern. Es sei ein Gitter mit N Atomen der Koordinaten $x_i, i = 1 \dots 3N$ mit dem Potential $U(x_i)$ gegeben, dann ist

$$U(x_i) = U(x_i^0) + \sum_j \frac{\partial U}{\partial x_j} s_j + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{\partial^2 U}{\partial x_j \partial x_k} s_j s_k + \dots \quad (3.61)$$

Summiert wird über alle Koordinaten, x_i^0 bezeichnet dabei die Gleichgewichtslage und es ist $x_i = x_i^0 + s_i$, wobei gelten soll $s_i \ll |x_i^0 - x_j^0|, \forall j$. Der erste Term ist konstant und kann daher Null gesetzt werden, ebenso der Zweite, denn die Gleichgewichtslage soll genauso konstant sein. In der harmonischen Näherung bleibt nur der quadratische Term übrig, alle weiteren sollen als vernachlässigbar gelten.

$$U(s) = \frac{1}{2} \sum_{j,k} \frac{\partial^2 U}{\partial x_j \partial x_k} s_j s_k = \frac{1}{2} \sum_{j,k} \Phi_{jk} s_j s_k \quad (3.62)$$

Die Bewegungsgleichung eines Atoms lautet

$$m_k \ddot{s}_k = - \frac{\partial U}{\partial s_k} = - \sum_j \Phi_{jk} s_j. \quad (3.63)$$

Mit dem Ansatz eines harmonischen Schwingers $s_k = \frac{1}{\sqrt{m_k}} c_k e^{i\omega t}$ erhält man

$$\sum_j^{3N} a_{jk} c_j = \omega^2 c_k, \quad a_{jk} = \frac{\Phi_{jk}}{\sqrt{m_k m_j}} \quad (3.64)$$

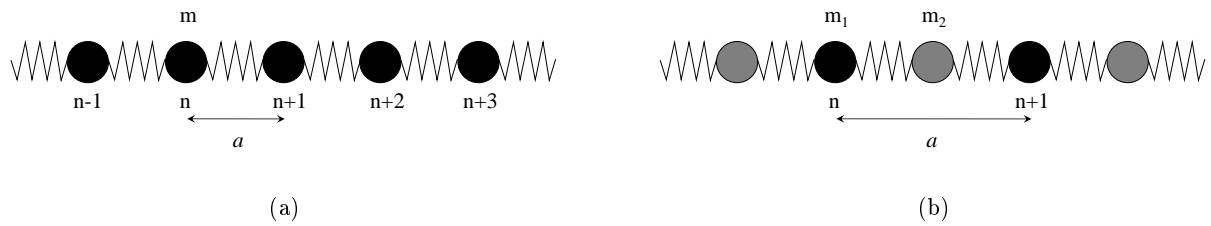


Abbildung 3.3: Die einatomige und die zweiatomige, lineare Kette.

$(a_{j,k})$ ist eine $3N \times 3N$ Matrix, sie ist symmetrisch und positiv definit, alle ihre $3N$ Eigenwerte sind reell und positiv. In einem dreidimensionalen Kristall mit N Atomen existieren daher $3N$ Eigenschwingungen. Solcherlei Berechnungen für einen Kristall auszuführen ist in der Regel äußerst schwierig ($N \approx 10^{23}$), man nähert für einfache Betrachtungen daher den dreidimensionalen Kristall zunächst mit einer eindimensionalen Kette an. Diese bestehe aus identischen Masselementen, die durch Federn aneinander gekoppelt sind (Kraftkonstante f_{nm}). Die Bewegungsgleichung für longitudinale Schwingungen lautet

$$m\ddot{s}_n = \sum_{j \neq n} f_{jn}(s_j - s_n), \quad f_{jn} = f_{nj}. \quad (3.65)$$

Die Kraftkonstanten sind translationsinvariant, was mit wiederum einem harmonischen Ansatz der Bewegung $s_n = Ae^{i(kna - \omega t)}$ (a ist der Abstand zwischen den Ruhelagen zweier Schwinger) auf die *Dispersionsrelation* führt

$$\omega^2 = \frac{2}{m} \sum_{j>0} f_j(1 - \cos(kja)), \quad f_{j-n} = f_{jn} \quad (3.66)$$

Wenn die Bragg'sche Bedingung erfüllt ist verschwindet auch die Gruppengeschwindigkeit ($\frac{\partial \omega}{\partial k}$), da stehende Wellen ausgebildet werden. Dies ist der Fall, wenn k auf die erste Brillouinzone fällt ($k = \pi/a$). Betrachtet man nur die Wechselwirkung der unmittelbar benachbarten Atome aufeinander ($f_j = f\delta_{j,1}$), so ergibt sich:

$$\omega = 2\sqrt{\frac{f}{m}} \left| \sin\left(\frac{ka}{2}\right) \right|. \quad (3.67)$$

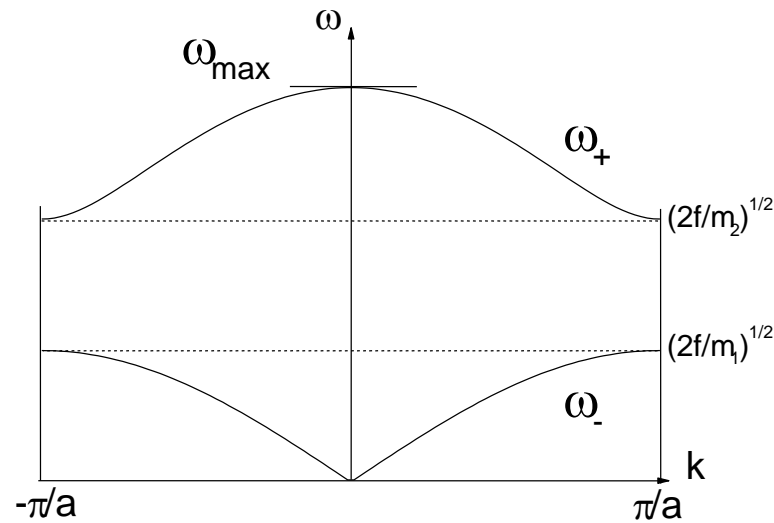
Unterscheiden sich zwei k Werte um vielfache von $2\pi/a$ (vielfache der Vektoren des reziproken Gitters) sind die entstehenden Wellen physikalisch äquivalent, sprich die Bewegung der Atome kann sowohl eine Folge der einen als auch der anderen Welle sein. Deshalb reicht es aus, die Dispersionsrelation im Intervall $[-\frac{\pi}{a}, \frac{\pi}{a}]$ zu betrachten (siehe Abbildung 3.4).

Verwendet man nun eine Kette mit einer zweiatomigen Zellenstruktur (Massen m_1 und m_2) muss man zwei verschiedene Bewegungsgleichungen unterscheiden

$$m_1\ddot{x}_n = f(y_n + y_{n-1} - 2x_n), \quad m_2\ddot{y}_n = f(x_n + x_{n-1} - 2y_n), \quad (3.68)$$

die wiederum mit einem harmonischen Schwingungsansatz $x_n, y_n = A, Be^{i(kna - \omega t)}$ zu

$$\begin{pmatrix} (\omega^2 - 2f/m_1) & f/m_1(1 + e^{ika}) \\ f/m_2(1 + e^{ika}) & (\omega^2 - 2f/m_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = 0 \quad (3.69)$$



Abbildungung 3.4: Dispersionskurve einer zweiatomigen, linearen Kette. ω_+ bezeichnet den optischen ω_- den akustischen Zweig. Im Grenzfall gleicher Massen nähern sich beide Zweige dem Wert $\sqrt{\frac{2f}{m}}$ an und formen so zwei um π/a verschobene Dispersionskurven einer linearen Kette mit einem atomaren Abstand von $\frac{a}{2}$.

und damit zu

$$\omega_{\pm}^2 = \left(\frac{f}{m_1} + \frac{f}{m_2}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{f}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{f}{m_2}\right)^2 + 2\frac{f^2}{m_1 m_2} \cos(ka)} \quad (3.70)$$

werden. Es gibt nun zwei Dispersionszweige (Abbildungung 3.4), die sich im Grenzfall gleicher Massen an der Brillouinzonegrenze wieder treffen. Angenommen, die zwei Teilchen in der Zelle sind entgegengesetzt geladene Ionen, so ergeben sich im Falle $ka \simeq 0$ im ω_+ -Zweig große oszillierende Dipolmomente, aufgrund entgegenlaufender Oszillationen der Teilchen, die mit elektromagnetischen Wellen stark wechselwirken können, weswegen dieser Zweig auch longitudinaler optischer Zweig (LO) genannt wird. Demgegenüber steht der ω_- -Zweig der sich für kleine k wie eine longitudinale Schallwelle verhält und deshalb longitudinal akustisch (LA) genannt wird. In drei Dimensionen kommen zu den Schwingungen in Ausbreitungsrichtung auch noch zwei Bewegungen senkrecht dazu, die transversal optischen (TO) und akustischen (TA) Zweige. Es gibt somit bei einer r -atomigen Basis in drei Dimensionen 3 akustische und $3r-3$ optische Zweige⁵.

Durch die Quantisierung der Gittereigenschwingungen wird das Energiespektrum jeder Eigenschwingung diskret, die Energiequanten werden *Phononen* genannt, diese Quasiteilchen besitzen den Wellenvektor \mathbf{k} und die Energie $\hbar\omega(\mathbf{k})$. Photonen, die von außen auf das Gitter treffen, können mit den Phononen wechselwirken⁶. Dies ist in erster Ordnung der Störungstheorie allerdings nur mit TO Phononen möglich. Die Eigenfrequenz aus (3.43) bei

⁵Die Unterscheidung zwischen akustischen und optischen Eigenschwingungen macht nur für $k = 0$ (Γ -Punkt) Sinn

⁶Ebenso sind auch Phonon-Phonon-Wechselwirkungen existent, die unter anderem auch zur Auslöschung

Anregung einer Polarisation im fernen IR durch Photonen ist also eigentlich $\omega_{TO}(k=0)$. Die Frequenz, bei der die longitudinalen Oszillationen der Ionen resonant sind, bezeichnet man hingegen als ω_{LO} . Diese wird meist dann erreicht, wenn ε' zu kürzeren Wellenlängen hin wieder aus dem Negativen kommend zu Null wird (dass die entstehenden Schwingungen dort longitudinal werden, lässt sich auch mit Hilfe der Maxwell Gleichungen belegen). Die Region zwischen ω_{TO} und ω_{LO} ist durch eine sehr hohe Reflektivität aufgrund des sehr niedrigen reellen Brechungsindizes n gekennzeichnet, was auch bei einem sehr niedrigen Dämpfungsfaktor γ zu (nach 3.46):

$$\varepsilon' = \varepsilon_0 + \frac{\omega_P^2}{\omega_{TO}^2 - \omega^2}. \quad (3.71)$$

genähert werden kann. Für ω_{LO} ergibt dies ($\varepsilon' = 0$)

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 + \frac{\omega_P^2}{\varepsilon_0}. \quad (3.72)$$

Bei Frequenzen, die gegenüber ω_{TO} vernachlässigbar sind, können (3.71) und (3.72) zur *Lyddane-Sachs-Teller-Relation* verknüpft werden:

$$\frac{\omega_{LO}}{\omega_{TO}} = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon_0}}. \quad (3.73)$$

3.4 Extinktion

Als Extinktion bezeichnet man die Schwächung von Licht durch Absorption und Streuung. Trifft Licht auf Grenzflächen verschiedener Medien, tritt Reflexion auf, innerhalb der Medien Absorption, Brechung und Beugung. Der Anteil der elektromagnetischen Strahlung, der nach dem Eingang in ein bestimmtes Raumgebiet durch die Effekte der Reflexion, der Brechung und der Beugung statistisch in den Raum zurückgeworfen wurde, nennt man den Streuanteil des Lichtes. Die bisher gemachten Überlegungen der Wechselwirkung von Licht mit Materie gingen von ebenen (bis in die Unendlichkeit erstreckten) Grenzflächen oder von unendlich großen Kristallen aus, ließen aber die Effekte, die sich für räumlich begrenzte Teilchen zeigen außer Acht. Insbesondere Form und Größe von Partikeln spielen eine bedeutende Rolle, will man die Wechselwirkung von Licht mit Staub beschreiben. Im All fällt die Größe der Staubpartikel oftmals sogar in den Bereich der Wellenlänge selber. Komplizierte Reflexions-, Beugungs- und Absorptionseffekte, die eingestrahktes Licht vielfach zurückwerfen und als Streustrahlung wieder in den Raum entlassen, sind die Folge. Diese Vorgänge für alle Teilchen analytisch zu verfolgen ist nahezu unmöglich, man kann aber über Vereinfachungen der Teilchenform über große Mengen Mittlungen anstellen, die der Realität sehr nahe kommen. Eine Annäherung an das Problem erreicht man mit der Vorstellung von idealen Kugeln, welche die Staubpartikel simulieren sollen. Die Mie-Theorie (benannt nach Gustav Mie 1908) liefert für solche Betrachtungen die Grundlagen und wird immer noch am häufigsten für numerische Kalkulationen verwendet.

Betrachtet man ein einzelnes Partikel eines bestimmten Materials, so ergibt sich der Extinktionsquerschnitt σ_{ext} zu

$$\sigma_{ext} = \frac{P_{ext}}{J}, \quad (3.74)$$

von Gitterschwingungen führen können und die damit quantenmechanisch die Erklärung des Dämpfungsfaktors in den Bewegungsgleichungen der Atome führen.

wobei J die eintreffende Bestrahlungsstärke ist und P_{ext} die Leistung der gestreuten und absorbierten Strahlung. Betrachtet wird hierbei ein gemittelter Wert, quasi repräsentativ für alle Partikel eines Ensembles. Desweiteren definiert man als Extinktionseffizienz, wenn $\sigma = \pi a^2$ der Querschnitt des Partikels ist

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\sigma}. \quad (3.75)$$

Dies kann ebenso separat für die Absorption und die Streuung geschehen, weswegen $Q_{ext} = Q_{str} + Q_{abs}$ gilt. Die Effizienz ist ein wichtiger Parameter um auch im umgekehrten Fall, der thermischen Emission von Strahlung, die Emissivität zu errechnen. Nach Kirchhoff gilt nämlich, dass Absorptionseffizienz und Emissivität, welche das Verhältnis der gemessenen spektralen Ausstrahlung zu der eines schwarzen Körpers wiedergibt, exakt gleich sind. An dieser Stelle kann man nun auch den Absorptionskoeffizienten aus Gleichung (3.31) als Extinktionskoeffizienten verallgemeinern, indem Absorptions- und Streukoeffizient zusammengefasst werden:

$$\frac{I_1}{I_2} = e^{-\alpha_{ext}(x_1 - x_2)} \quad (3.76)$$

$$\alpha_{ext} = \alpha + \alpha_{str}. \quad (3.77)$$

Es sei angemerkt, dass der Absorptionskoeffizient, wie er in Gleichung (3.32) definiert ist, nur innerhalb homogener Medien gilt und dass diese Gleichung für die experimentelle Anwendung nur in optisch dünnen Medien gebraucht werden kann, da ansonsten die Intensität nicht mehr ausreichend messbar wäre. Hat man statt dessen ein Ensemble von Partikeln (homogen verteilt) mit der Partikeldichte n vorliegen, durch die Licht gesendet wird, ist der Absorptions- bzw. Extinktionskoeffizient über den Absorptions- bzw. Extinktionsquerschnitt definiert[6]:

$$\alpha = n\sigma_{abs}, \quad \alpha_{ext} = n\sigma_{ext}. \quad (3.78)$$

Ausgehend von der Mie-Theorie erhält man für die Absorptions- und Streueffizienz für kleine ($a \ll \lambda$), kugelförmige Partikel mit dem Radius a

$$Q_{abs} = 8\pi \frac{a}{\lambda} \text{Im} \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}, \quad Q_{str} = \frac{128\pi^4 a^4}{3\lambda^4} \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2. \quad (3.79)$$

ε_m ist die Dielektrizitätszahl des umgebenden Mediums, ε die der Partikel. Dies sind Ergebnisse der Mie-Theorie innerhalb des Rayleigh-Kriteriums. Die Partikel sind klein gegenüber der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts und fungieren als idealer Dipol⁷). Das elektrische Feld kann daher als nahezu homogen gegenüber den Durchmesser eines Partikels angesehen werden. Das Dipolmoment hierfür ist $\mathbf{p} = \varepsilon_m \alpha_{pol} \mathbf{E}_0$, wobei α_{pol} die Polarisierbarkeit ist:

$$\alpha_{pol} = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (3.80)$$

und damit

$$Q_{abs} = \frac{2}{a^2 \lambda} \text{Im}(\alpha_{pol}), \quad Q_{str} = \frac{8\pi^2}{3\lambda^4 a^2} |\alpha_{pol}|^2. \quad (3.81)$$

⁷Will man auch für große Partikel (oder kleinen Wellenlängen) das Streu- und Absorptionsverhalten untersuchen ist man auf geometrische Theorien der Strahldurchgänge in Partikeln angewiesen, genauso wie man weitergehende numerische Theorien benutzen muss, wenn man anders geformte Partikel (Ellipsoide, Zylinder, etc.) berechnen will (z.B. mit Hilfe der Rayleigh-Gans-Theorie).

Da α_{pol} proportional zum Volumen ist, gilt $Q_{abs} \simeq V^{\frac{1}{3}} \lambda^{-1}$ bzw. $Q_{str} \simeq V^{\frac{4}{3}} \lambda^{-4}$, was bei einer Verkleinerung des Teilchenvolumens dazu führt, dass der Streuanteil schneller gegen Null tendiert als der Absorptionsanteil der Extinktion. Bei kleinen Teilchen dominiert also die Absorption $Q_{ext} \approx Q_{abs}$.

In Abhängigkeit von der Partikelform erscheinen die stärksten Absorptionsbanden an unterschiedlichen spektralen Positionen. Banden die zu einer der kristallografischen Achsen gehören verschieben sich zu größeren Wellenlängen mit Verstärkung der Elongation der Partikelform in die entsprechende Achsenrichtung. Bei kugelförmigen Partikeln, wie im vorliegenden Fall, treten zudem Resonanzen bei $\varepsilon = 2\varepsilon_m$ auf, die eine Absorption an der entsprechenden Stelle zur Folge haben. Durch die Anwesenheit verschiedener Formen von räumlich nicht orientierten Partikeln eines Ensembles kommt es hingegen zu einer Verbreiterung der Banden, die durch die Berechnung für eine Verteilung von Ellipsoiden angenähert werden kann (die so genannte CDE (calculation for distribution of ellipsoids)-Methode) ([15], [6]).

3.5 Effektiv-Medien-Theorie

Auf einer makromolekularen Ebene sind fast alle natürlichen und synthetischen Materialien inhomogen, was sich auch auf die Dielektrizitätskonstante auswirkt, zudem beeinflussen sich in einer Mischung aus Materialien (oder Medien) mit unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften diese gegenseitig. Man ist gezwungen die dielektrische Funktion geeignet zu approximieren, um mit ihr makroskopisch rechnen zu können. Eine Theorie, die exakte Art der Beeinflussung zu bestimmen, ist bisher aber nicht gefunden worden, statt dessen existieren (zum Teil numerisch, zum Teil experimentell herausgefundene) Näherungen, die Werte für eine mittlere Dielektrizitätskonstante unter einigen Annahmen liefern. Am bekanntesten ist die Maxwell-Garnet-Theorie, in der man beim einfachsten Fall von eingebetteten Ellipsoiden in einer Matrix ausgeht, wobei das mittlere elektrische Feld sich als

$$\langle \mathbf{E}(\mathbf{x}) \rangle = (1 - f) \langle \mathbf{E}_m(\mathbf{x}) \rangle + f \sum_k w_k \langle \mathbf{E}_k(\mathbf{x}) \rangle$$

darstellen lässt. f ist der Volumenanteil der Ellipsoideinschlüsse, w_k ist $\frac{V_k}{f(V_k + V_m)}$ und $\langle \mathbf{E}_{m,k}(\mathbf{x}) \rangle$ sind die mittleren elektrischen Felder der Matrix und des k -ten Ellipsoids mit

$$\langle \mathbf{E}_{m,k}(\mathbf{x}) \rangle = \frac{1}{V_{m,k}} \int_{V_{m,k}} \mathbf{E}(\mathbf{x} + \xi) d\xi.$$

$V_{m,k}$ ist das Volumen der Matrix bzw. des k -ten Ellipsoids. Die gleiche Formel lässt sich auch für die Polarisationsdichte aufstellen, wobei zu beachten ist, dass

$$\langle \mathbf{P}_m(\mathbf{x}) \rangle = \varepsilon_0 \chi_m \langle \mathbf{E}_m(\mathbf{x}) \rangle, \quad \langle \mathbf{P}_k(\mathbf{x}) \rangle = \varepsilon_0 \chi \langle \mathbf{E}_k(\mathbf{x}) \rangle$$

für Matrix, respektive Ellipsoid und für das Gesamtsystem

$$\langle \mathbf{P}(\mathbf{x}) \rangle = \varepsilon_0 \bar{\chi} \langle \mathbf{E}(\mathbf{x}) \rangle$$

mit der gemittelten Suszeptibilität $\bar{\chi}$, gilt. Es gelte die Annahme, dass das Feld innerhalb eines einzelnen, isolierten Ellipsoids durch $\mathbf{E}_k = \lambda_k \cdot \mathbf{E}_m$ gegeben ist, wobei \mathbf{E}_m das äußere

Feld und λ_k ein für das Ellipsoid spezifischer Tensor ist, dessen Diagonalkomponenten sich zu

$$\lambda_{jj} = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_j(\varepsilon - \varepsilon_m)}, \quad (j = 1, 2, 3) \quad (3.82)$$

ergeben (L_j wichtet dabei die Ausdehnung des Ellipsoids in eine der drei Richtungen). Ferner seien Volumen und Orientierung der Ellipsoide nicht miteinander korreliert und sie mögen zudem einer bestimmten Formverteilungsfunktion genügen. Damit erhält man

$$\bar{\varepsilon} = \frac{(1-f)\varepsilon_m + f\beta\varepsilon}{1-f+f\beta}, \quad \beta\mathbf{1} = \sum_k w_k \lambda_k \quad (3.83)$$

($\mathbf{1}$ ist die Einheitsmatrix). Dies wird im Falle von kugelförmigen Teilchen zu

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_m \left[1 + \frac{3f \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}}{1 - f \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}} \right] \quad (3.84)$$

(ε ist die Dielektrizitätszahl der Ellipsoide, ε_m die der Matrix).

Das zweite Modell ist das von Bruggeman (1935), welches das Medium aus einzelnen Partikel (wieder Kugeln im einfachsten Fall) zusammengesetzt sieht. Man erhält hieraus

$$\sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \bar{\varepsilon}}{\varepsilon_i + 2\bar{\varepsilon}} = 0. \quad (3.85)$$

f_i stellt den Füllfaktor der i -ten Komponente des Mediums dar. Beide Theorien, sowohl die nach Maxwell-Garnet als auch die nach Bruggeman lassen allerdings die Streuung außer Acht, weswegen sie nur auf Partikel anwendbar sind, die entsprechend klein und die Wellenlänge groß genug ist, um die Streuung zu vernachlässigen. Es ist zu beachten, dass der Erfolg der Maxwell-Garnet- und Bruggeman-Theorien, obwohl gezeigt werden kann, dass beide aus der selben Integralgleichung stammen (Stroud 1975), von Material zu Material verschieden ist.

3.6 IR-Spektroskopie

3.6.1 Kramers-Kronig-Relation

In Gleichung (3.43) wurde stillschweigend vorausgesetzt, dass \mathbf{P} und \mathbf{E} genauso wie χ von der Frequenz der einlaufenden Welle abhängen. Tatsächlich sind die Polarisationsdichte und das elektrische Feld, ausgehend von den Maxwell Gleichungen, jedoch zeitabhängig. Den Zusammenhang zwischen Frequenz- und Zeitabhängigkeit liefert erst die Fourier-Transformation:

$$E(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(t) e^{i\omega t} dt. \quad (3.86)$$

Gleichung (3.43) lautet demnach korrekt

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi(\omega) E(\omega). \quad (3.87)$$

Zeitlich gesehen ist der Zusammenhang zwischen Polarisationsdichte und elektrischem Feld über eine lineare Green-Funktion gegeben:

$$\mathbf{P}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t, t') \mathbf{E}(t') dt', \quad (3.88)$$

die sich für $\mathbf{E}(t) = \delta(t - t_0) \mathbf{E}_0$ und ein Medium, dessen Eigenschaften sich nicht mit der Zeit ändern zu $\mathbf{P}(t) = G(t - t_0) \mathbf{E}_0$ vereinfacht. $G(t)$ ist die Polarisations- und die Suszeptibilität ist die Fourier-Transformierte von $G(t)$:

$$\varepsilon_0 \chi \omega = \int_{-\infty}^{\infty} G(t) e^{i\omega t} dt = \int_0^{\infty} G(t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{aufgrund der Kausalität}). \quad (3.89)$$

die Kreisfrequenz ω , genauso wie χ , begreift man im Allgemeinen als komplex und erhält zusammen mit dem Cauchy'schen Theorem die *Kramers-Kronig*-Relationen (KKR):

$$\chi'(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\tilde{\omega} \chi''(\tilde{\omega})}{\tilde{\omega}^2 - \omega^2} d\tilde{\omega}, \quad (3.90)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{-2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\chi'(\tilde{\omega})}{\tilde{\omega}^2 - \omega^2} d\tilde{\omega}. \quad (3.91)$$

P bedeutet Cauchy'scher Hauptwert und ist definiert durch

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \left(\int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\chi(\tilde{\omega})}{\tilde{\omega} - \omega} d\tilde{\omega} + \int_{\omega+a}^{\infty} \frac{\chi(\tilde{\omega})}{\tilde{\omega} - \omega} d\tilde{\omega} \right).$$

Die KKR stellen die wichtige Verbindung zwischen dem Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktionen her und sind nötig, um aus Reflexionsmessungen beispielsweise Suszeptibilität, oder Dielektrizitätszahl zu errechnen. Man erkennt, dass Real- und Imaginärteil miteinander gekoppelt sind, also prinzipiell nicht unabhängig voneinander sind und jeweils bei Kenntnis des anderen Wertes über einen breiten Spektralbereich über die KKR ermittelt werden können.

3.6.2 Schwingungsmoden der Silikate im IR

Das Absorptionsverhalten der kristallinen Stoffe zeigt stärker werdende Differenzen zu den amorphen je weiter man zu längeren Wellenlängen kommt. Im Allgemeinen zeigen amorphe Körper eine über einen weiten Frequenzbereich verschmierte Absorption, welche eine Art Hintergrund bildet, während Kristalle schmale und intensive Banden besitzen, die leicht zur Identifikation von Materialien genutzt werden können.

Die Schwingungsmoden der Silikate werden im Infrarot (IR) durch den SiO_4 -Tetraeder und den Kation-Sauerstoff-Verbindungen bestimmt. Spektrale Position und Stärke der Schwingungsmoden kann durch gruppentheoretische Analysen ermittelt werden. Forsterit (rhombische Raumgruppe) beispielsweise zeigt 35 IR-aktive Schwingungsmoden, die zu den kristallographischen Achsen gehören: 9 B_{1u} -Moden ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{z}$), 13 B_{2u} -Moden ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{y}$) und 13 B_{3u} -Moden ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{x}$) ([15]). Am hervorstechendsten in einem IR-Spektrum eines Silikats ist die asymmetrische Streckschwingungsbande zwischen 8,5 und 12 μm (siehe Abbildung 3.5). Sie tritt sowohl bei Kristallen als auch bei amorphen Silikaten auf und verschiebt sich, mit steigendem Kristallisationsgrad, in der Regel zu größeren Wellenlängen hin. In einem

freien SiO_4^{4-} -Molekül sind nur die asymmetrischen Schwingungen IR-aktiv, mit steigendem Polymerisationsgrad und stärkerer Kation-Sauerstoff-Verbindung werden allerdings auch die symmetrischen Streck- und Biegeschwingungen IR-aktiv.

Die Schwingungsmoden des SiO_4 -Tetraeders werden hauptsächlich im MIR ($8 - 40\mu\text{m}$) angeregt, im Fern-Infrarot (FIR) bestimmen meist Kation-Kation- oder Kation-Sauerstoff-Schwingungsmoden das Absorptionsverhalten von Silikatverbindungen. Eine wichtige Rolle kommt dabei auch den Zwei- und Mehrphononenprozessen zu, die jenseits der *Reststrahlenbande* (das ist das Gebiet zu größeren Wellenlängen hin, das hinter der letzten Gitterschwingung liegt) wirken. Diese führen im einfachsten Fall, des Zweiphononenprozesses, bei Absorption eines Photons zur Vernichtung eines Phonons und zur gleichzeitigen Erzeugung eines Phonons höherer Energie. Die Wahrscheinlichkeit eines solchen Prozesses nimmt dabei mit der Temperatur ab, da die Anzahl an vorhandenen Phononen abnimmt (siehe Abschnitt 3.6.3). Im Grenzfall $\hbar\omega \ll k_B T$ ist der Absorptionskoeffizient dieser Prozesse in der Regel proportional zum Quadrat der Frequenz und linear in der Temperatur.

Da zum FIR hin die Anzahl anzuregender Moden abnimmt, zeigen nur wenige Mineralien in diesem Gebiet Banden. Das Gleiche gilt auch für amorphe Stoffe. Im Allgemeinen verringert sich daher die Absorption sowohl kristalliner als auch amorpher Körper zu längeren Wellenlängen hin. Kugelförmige Partikel zeigen nach Gleichung (3.81) einen Absorptionsabfall $\sim 1/\lambda$ (bei konstanter Polarisierbarkeit), genau wie ε'' für lange Wellenlängen jenseits der letzten Gitterschwingung (siehe Gl. (3.48)). Für kristalline Partikel bedeutet das, dass für große λ abseits der Resonanzen der Absorptionskoeffizient einen Abfall $\sim 1/\lambda^2$ zeigt. Für amorphe Stoffe ist der Abfall hingegen nicht so stark, wie viele Experimente bestätigen konnten. Um die Absorption auch in amorphen Materialien zu verstehen, wurden viele Theorien entwickelt. Zum einen kann davon ausgegangen werden, dass aufgrund der fehlenden Fernordnung bei weitem mehr Schwingungszustände existieren und dass diese auch über einen sehr viel weiteren Frequenzbereich, als es bei kristallinen Stoffen der Fall ist, existent sind und zum anderen können optisch aktive, akustische Oszillationen durch ungeordnet verteilte, geladene Teilchen ("disordered-charge-distribution" (DCD)-Theorie) im amorphen Körper zu Resonanzen mit eingestrahnten elektromagnetischen Wellen führen. Eine weitere wichtige Theorie geht von Tunnelvorgängen einzelner, zufällig verteilter Ladungsträger⁸ innerhalb des amorphen Körpers zwischen zwei Gleichgewichtslagen aus (Zwei-Niveau-System- oder "two-level-system" (TLS)-Modell). Die Wahrscheinlichkeit atomarer Tunnelübergänge in amorphen Medien ist aufgrund der größeren Zahl möglicher Gleichgewichtszustände und der geringeren thermodynamischen Stabilität amorpher Stoffe sehr viel höher als in Kristallen. Diese Tunnelvorgänge werden durch eintreffende Strahlung induziert, die Teilchen relaxieren dann aufgrund thermischer Fluktuationen wieder in den Ausgangszustand zurück, wo sie erneut einer Anregung zur Verfügung stehen. Diese Theorie ist dem Debye'schen Relaxationsmodell damit sehr ähnlich. Tatsächlich zeigen viele Teilaspekte (Tunnel-Relaxation, resonantes Tunneln) dieser Theorie eine vergleichbare mathematische Beschreibung der Absorption ([37]). Ein ganz besonderer Teilaspekt ist dabei die Sprung-Relaxation ("hopping relaxation"), bei der die Höhe der energetischen Barriere zweier benachbarter Gleichgewichtslagen durch die Energie der eintreffenden Strahlung überwunden wird und es so, statt zu einem Tunneln, zu einem Sprung des Teilchens in die stabilere Gleichgewichtslage kommt. Für kugelförmige Partikel ist der Absorptionskoeffizient dieser Form der Wechselwirkung mit FIR- bis mm-Strahlung $\sim \frac{1}{\lambda} \arctan\left(\frac{\lambda}{2\pi c \tau_{min}}\right)$ ([37]) und fällt damit zu längeren Wellenlängen hin nicht so schnell ab, wie die Modelle DCD

⁸Diese lassen sich bei der Bildung amorpher Körper nicht vermeiden.

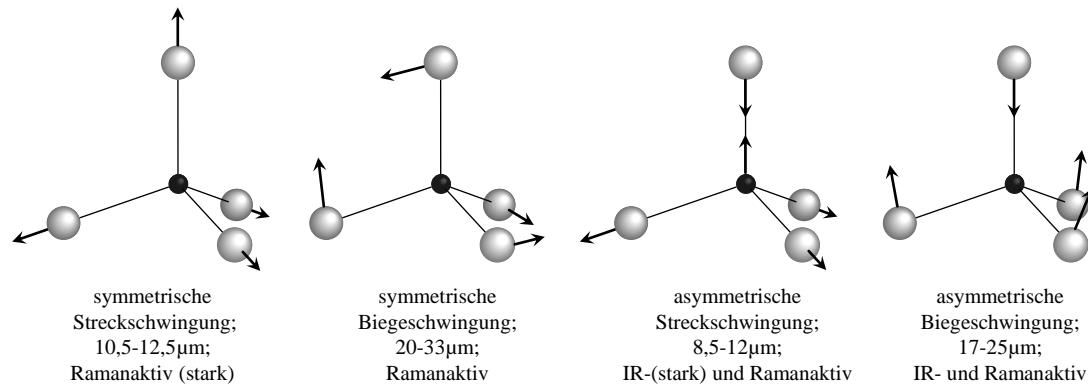


Abbildung 3.5: Normalschwingungen des SiO_4 -Tetraeders. Die asymmetrischen Schwingungen sind nur im freien Molekül IR-aktiv. Polymerisation und MgO-Verbindungen lassen allerdings auch die symmetrischen Schwingungen in einem Gitter IR-aktiv werden.

und Tunnel-Relaxation der TLS: $\sim 1/\lambda^2$). τ_{min} ist dabei die minimale Zeitkonstante, die sich für die Entvölkerung eines Zwei-Niveau-Systems im betrachteten Wellenlängenbereich mit ergibt.

Das Absorptionsverhalten des Hintergrundes sowohl der Kristalle als auch der amorphen Stoffe folgt im FIR demnach einem Potenzgesetz. Experimentell konnte gezeigt werden, dass der Exponent für kristalline Stoffe meist Werte um -2 annimmt, während für amorphe Stoffe Werte zwischen -1 und -2 gefunden worden sind. Menella et al. (1998) ([36]) bestätigten dies empirisch für verschiedene amorphe und kristalline Silikate im Bereich zwischen 20 und 2000 μm . Damit ist eine gute Übereinkunft mit den theoretischen Modellen gezeigt worden. Das Potenzgesetz kann als

$$\kappa = \kappa_0 \left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^{-\beta} \quad (3.92)$$

geschrieben werden. β ist der spektrale Index, $\kappa_0 = \kappa(\lambda_0)$ und λ_0 eine Normierungskonstante.

3.6.3 Temperaturverhalten der Schwingungsmoden

Hat das Gitter eines Kristalls eine bestimmte Temperatur, genügen die Phononen, vergleichbar mit der Hohlraumstrahlung, einer gewissen Verteilungsfunktion. Phononen sind Bosonen und gehorchen daher den Gesetzen der Quantenstatistik. Nimmt man an die Phononen seien wechselwirkungsfrei so sind deren Energiezustände Bose-Einstein-verteilt. Sei k_B die Boltzmann-Konstante und μ das chemische Potential, dann ergibt sich für $\langle n(E) \rangle$ (mittlere Besetzungszahl eines Quantenzustands der Energie E):

$$\langle n(E) \rangle = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} - 1} = \frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1} \quad (3.93)$$

Für hohe Temperaturen $k_B T \gg \hbar\omega$ verhält sich die mittlere Besetzungszahl linear mit der Temperatur, für entsprechend niedrige Temperaturen ist sie Boltzmann-verteilt. Der

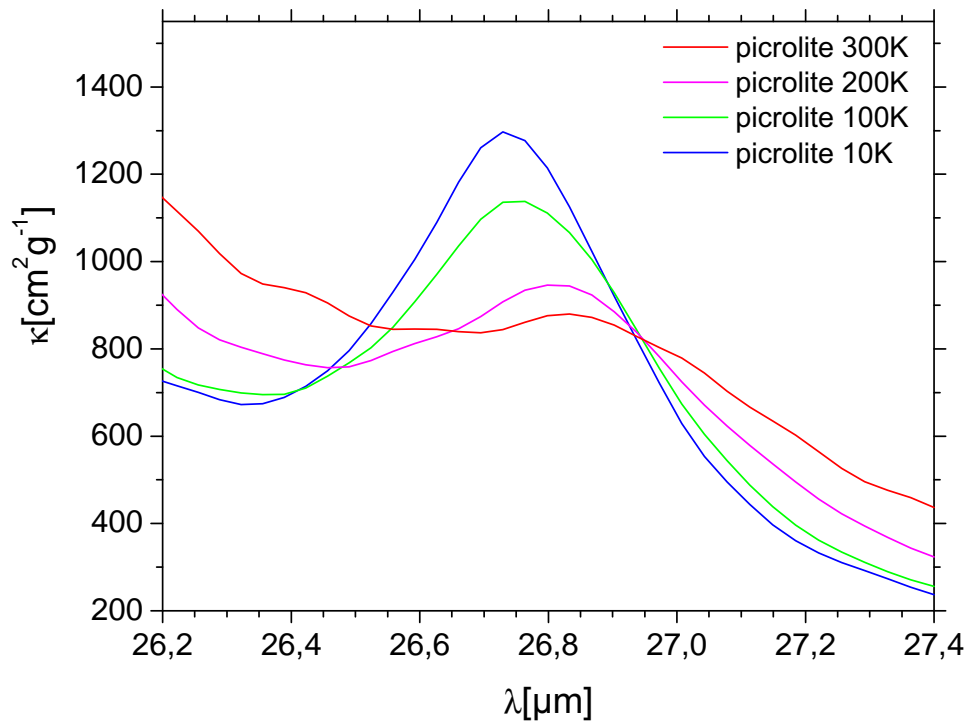


Abbildung 3.6: Eine Bande von Pikrolith bei $26,8\mu\text{m}$. Zu sehen sind die typischen Veränderungen einer Bande, die sich beim Herabkühlen von Materialien ergeben. Aufgetragen ist der Massenabsorptionskoeffizient κ über der Wellenlänge λ .

mittlere Energiezustand ergibt sich aus

$$\int_0^\infty (\hbar\omega) \langle n(\omega) \rangle d\omega. \quad (3.94)$$

Das chemische Potential nimmt für geringe Temperaturen den Wert der Grundzustandsenergie des Oszillatorpotentials ein. Nach Gleichung (3.61) kann dieses Potential durch einen anharmonischen Oszillator angenähert werden. Für sehr kleine Auslenkungen ist sogar eine harmonischen Näherung möglich. Betrachtet man die quantenmechanischen Energiezustände eines anharmonischen Oszillators, so wird deutlich, dass sich mit Abnahme der Energie der energetische Abstand zweier Zustände vergrößert. Sinkt nun die Temperatur, so verschiebt sich das mittlere Verteilungsmaximum der Zustände zu niedrigeren Energien. Man benötigt zur Anregung, bei Bestrahlung mit Photonen, der nächsten Zustände im Mittel also mehr Energie. Zur gleichen Zeit führt die Zunahme der Harmonizität des Potentials bei niedrigen Energien der Zustände und die Verdichtung der Verteilungsfunktion bei abnehmender Temperatur zu einer Verschmälerung und einer damit verbundenen Erhöhung der Intensität einzelner Absorptionsbanden, da sich zum Einen der energetische Abstand zu nächsthöheren Zuständen mehr und mehr vereinheitlicht und zum Anderen die mittlere Besetzung der Zustände immer weiter der Grundzustandsenergie nähert (siehe Abbildung 3.6).

Die Arbeiten von N. I. Agladze, N. Boudet und V. Menella haben gezeigt, dass amorphe Materialien im FIR bis sub-Millimeter Bereich eine zum Teil erhebliche Temperaturab-

hängigkeit besitzen (siehe [1], [8], [36]). Wie weiter oben bereits angedeutet ist die Anzahl anzuregender Moden bei amorphen Stoffen über einen weiten Frequenzbereich verschmiert, was seine Ursache in der fehlenden Fernordnung hat. Da das gesamte Spektrum optischer Wellenzahlen damit angeregt werden kann, sollten amorphe Festkörper damit nur eine geringe bis keine Temperaturabhängigkeit zeigen. Eine mögliche Erklärung warum der gesamte Absorptionshintergrund in amorphen Körpern dennoch stetig mit der Temperatur abfällt, liefert jedoch auch hier die TLS-Theorie. Da sie, genau wie das Debye'sche Relaxationsmodell, auf thermische Schwankungen angewiesen ist, um den Gleichgewichtszustand wieder herzustellen, sind die damit berechneten Absorptionskoeffizienten temperaturabhängig. Für die resonante Absorption erhält man beispielsweise eine Abhängigkeit $\sim \tanh(\frac{1}{k_B T})$ ([37]), für die Sprung-Relaxation im FIR- bis mm-Bereich der Wellenlänge ist sie $\sim B(T) \operatorname{Arctan}(e^{-V_{min}/k_B T})$, wobei $B(T)$ ein (leicht) von der Temperatur abhängiger Parameter ist, der in [37] genauer bestimmt wird. Insgesamt bietet die TLS allerdings über das Debye'sche Modell eine gute Erklärung für die gemachten Beobachtungen ([23]), zumal die Ergebnisse auch gut mit experimentellen Daten übereinstimmen.

4 Experiment

4.1 Probenauswahl

4.1.1 Kriterien

Phyllosilikate: Um größtmögliche Aussagekraft über das FIR-Verhalten der Phyllosilikate zu erlangen, wurden Vertreter unterschiedlichster Gruppen dieser Silikate verwendet: Chamosit und Chlorit als Vertreter der Chloritgruppe, Saponit und Montmorillonit aus der gleichnamigen Montmorillonitgruppe, Talk für die Talk-Pyrophyllit-Gruppe und Pikrolith als Vertreter der Serpentine. Die Messungen sowohl der Phyllosilikate als auch der amorphen Silikate fanden ausschließlich im fernen Infrarot statt und so fand als Einbettmedium lediglich Polyethylen(PE) Verwendung, welches im Bereichen ab $30\mu\text{m}$ besonders durchlässig für elektromagnetische Strahlung ist. Spektren der Proben im Mittel-infrarot(MIR)-Bereich und damit notwendigerweise mit KBr als Einbettmedium, sind nur zur weiteren Charakterisierung aufgenommen worden.

Für die Phyllosilikate wurden 24 Proben angefertigt, wobei die meisten für die im Vorfeld durchgeführten Messungen der Bandenpositionen präpariert worden waren, um zu prüfen inwieweit diese für Messungen im FIR infrage kommen. Als Hauptauswahlparameter wurden deutliche Bandenstrukturen ab $50\mu\text{m}$ festgelegt. Alle ausgewählten Proben sind sedimentiert worden (zum Verfahren der Sedimentation siehe Abschnitt 4.3), um die Streuung der IR-Strahlung zu vermindern und die relative Intensität der Banden im Vergleich zum Hintergrund zu erhöhen (Abbildung 4.1 zeigt die Spektren einer sedimentierten und einer unsedimentierten Probe). Dies wird insbesondere nach Gleichung (3.67) deutlich: für größere Teilchen wird auch die Absorption des Hintergrundes größer, das heißt die Sättigung des Spektrums wird schon für größere λ erreicht. Eine Übersicht über die untersuchten

Probe	allg. Formel	Probenzusammensetzung	Herkunft
Pikrolith	$\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	$\text{Mg}_{5,84}\text{Fe}_{0,17}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	Black Lake Mine, Kanada
Chamosit	$(\text{Al},\text{Fe})_6[(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	$\text{Fe}_{3,55}\text{Al}_{1,88}[(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	St. Brigitte, Frankreich
Montmorillonit	$(\text{Mg},\text{Al})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ $(\text{Na},\text{K},\text{Ca})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_{1,5}\text{Mg}_{0,25}\text{Fe}_{0,18}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ $(\text{Na},\text{K})_{0,06} \cdot 1,2\text{H}_2\text{O}$	Wyoming, USA
Talk	$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	$\text{Mg}_{3,33}\text{Fe}_{0,1}[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$	Murcia, Spanien

Tabelle 4.1: untersuchte Phyllosilikate. Abgesehen von der Pikrolith-Probe mit einer Zwei-Schicht-Struktur haben alle anderen eine Drei-Schicht-Struktur.

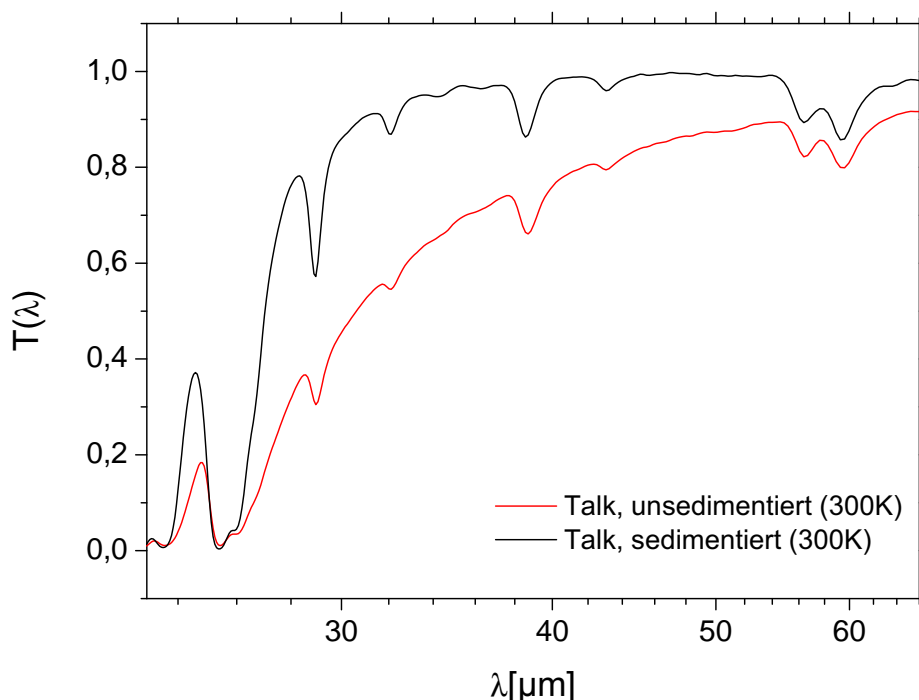


Abbildung 4.1: Vergleich der Transmissionsspektren einer sedimentierten und einer unsedimentierten Talk-Probe bei Zimmertemperatur. Beide sind mit einer Säulendichte (siehe Abschnitt Spektrenbearbeitung) von $1,49\text{g/cm}^2$ eingebettet worden.

Phyllosilikate und ihre genauere, chemische Zusammensetzung (mittels XRD analysiert) zeigt Tabelle 4.1.

amorphe Silikate: Die Auswahl der Proben zur Untersuchung der Eigenschaften amorpher Silikate bei tiefen Temperaturen basierte auf der Arbeit von N. Boudet et al. ([8]) aus dem Jahre 2005 und sollte dazu dienen, diese Arbeit mit zusätzlichen Proben zu ergänzen. Dementsprechend umfassen die hier untersuchten Materialien neben mit Kalzium, Eisen und Aluminium angereicherte "glasige" Mg-Fe Silikate auch im Sol/Gel (S/G) Verfahren hergestellte Silikate mit unterschiedlichem Mg-Si-Verhältnis. Die synthetisierten amorphen Silikate sind nebst Formel in Tabelle 4.2 aufgeführt. Insgesamt sind mit den in KBr, zwecks der Untersuchung auf ausreichend Amorphizität, eingebetteten Proben 54 Präparate angefertigt worden.

4.1.2 Ausschlüsse

Da die verwendeten Phyllosilikat-Proben nicht synthetisch hergestellt worden sind, sondern von Mineralienhändlern stammen, unterliegen sie natürlicherweise Verunreinigungen, welche die Spektren nachhaltig beeinflussen. So zeigte die ausgewählte Saponit-Probe nach einer XRD-Analyse deutliche Spuren von Magnesit (MgCO_3) und auch das IR-Spektrum, dass sich sehr empfindlich gegenüber Verunreinigungen zeigt, macht dies deutlich (Abbildung 4.2). Desweiteren zeigte ein Vergleich des Chloritspektrums mit Daten von Koike

Probe	Formel	Struktur
Magnesiumsilikat S/G	Mg_2SiO_4	amorph
Magnesiumsilikat S/G	$\text{Mg}_{1,5}\text{SiO}_{3,5}$	amorph
Magnesiumsilikat S/G	$\text{Mg}_{0,7}\text{SiO}_{2,7}$	amorph
Mg-Fe-Silikat Schmelze	$\text{Ca}_{0,03}\text{Al}_{0,04}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,43}\text{SiO}_3$	glasig
Mg-Fe-Silikat Schmelze	$\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{SiO}_3$	glasig
Mg-Fe-Silikat Schmelze	$\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SiO}_3$	glasig
Mg-Fe-Silikat Schmelze	$\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{SiO}_3$	glasig

Tabelle 4.2: untersuchte amorphe Silikate.

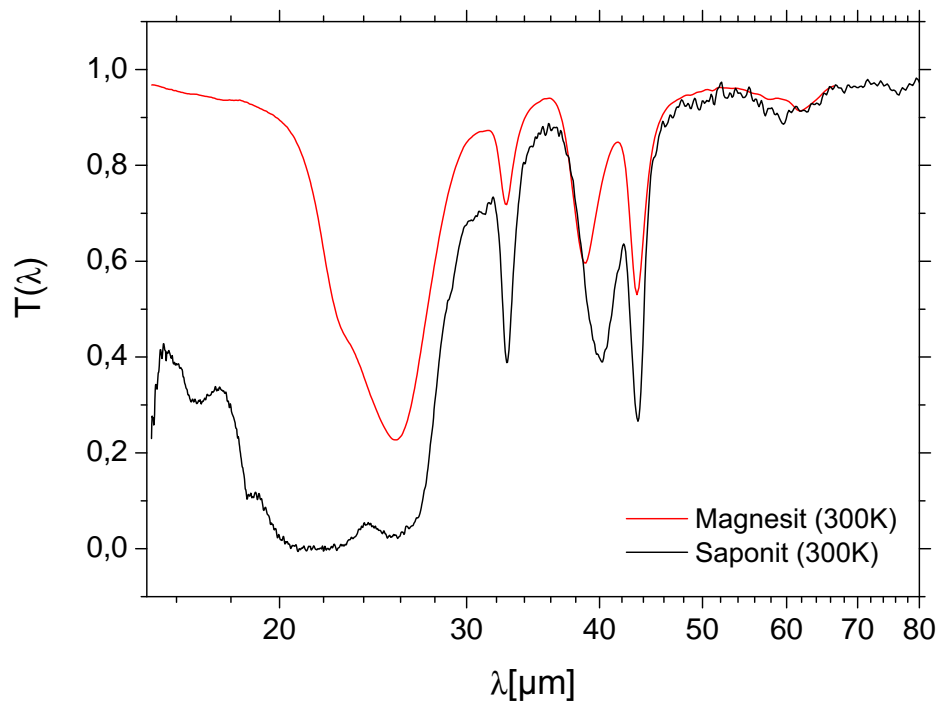


Abbildung 4.2: Spektrum von Saponit im Vergleich mit Magnesit. Es ist deutlich, dass insbesondere zu längeren Wellenlängen hin es große Übereinstimmungen der Bandenpositionen und -breiten des Saponits mit denen von Magnesit gibt).

et al. (1990)([31]), dass die untersuchte Probe sehr stark mit anderweitigen Mineralien durchsetzt ist und Chlorit kaum in Erscheinung tritt. Es stellte sich heraus, dass dies die einzigen Proben mit solch starken und nachhaltigen Verunreinigungen waren und obgleich die Spektren Anlass dazu gaben, sie als interessante Mineralien im FIR den Tieftemperaturmessungen auszusetzen, waren sie für die Untersuchungen somit wertlos.

4.2 Darstellung amorpher Silikate

Anders als die Phyllosilikate sind amorphe Silikate recht leicht zu synthetisieren. Nach [8] wurde eine Auswahl an herzustellenden amorphen Silikaten (siehe Abschnitt 4.1) für die Untersuchungen getroffen. Die ausgewählten Silikate sind dann mittels zweier unterschiedlicher Verfahren dargestellt worden: durch Schmelzen der Ausgangsstoffe und durch Abscheidung aus einer organischen Lösung (Sol/Gel-Verfahren).

4.2.1 Herstellung durch Schmelzen

Im Vorfeld des Schmelzens müssen die Ausgangsstoffe im richtigen Verhältnis zueinander gemischt werden. Aus den darzustellenden Silikaten ergibt sich auch die Menge der einzusetzenden Ausgangsstoffe, die für die ausgewählten Magnesium-Silikat-Gläser Eisen(II)-Oxalat-Dihydrat ($\text{C}_2\text{FeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), SiO_2 und MgCO_3 waren. Die jeweilige Mixtur dieser Substanzen wird dann in einem Elektroofen mit $12\text{K}/\text{min}$ zunächst auf 1400°C erwärmt und für 30min bei dieser Temperatur gehalten, damit sich das Gemenge einheitlich auf diese Temperatur erwärmen kann. Danach geht der Erhitzungsprozess mit $10\text{K}/\text{min}$ auf $1590 - 1600^\circ\text{C}$ weiter. Diese Temperatur wird ca. 1h lang gehalten. Das Eisenoxalat zerfällt dabei schon nach 190°C chemisch in FeO , CO_2 und CO , wobei nur FeO zurückbleibt. Nach ca. 350°C zerfällt auch das MgCO_3 in MgO und CO_2 , so dass nur noch ein Gemenge aus MgO , FeO und SiO_2 im Tiegel verbleibt. Anhand des ternären Phasendiagrammes (Abbildung 4.4) dieser Mixtur ist die jeweilige Schmelztemperatur des Systems ablesbar, die sich deutlich von denen der Einzelkomponenten unterscheidet. So hat die Mischung $0.5\text{MgO} + 0.5\text{FeO} + \text{SiO}_2$ eine Schmelztemperatur von ca. 1410°C , $0.8\text{MgO} + 0.2\text{FeO} + \text{SiO}_2$ ca. 1510°C und $0.95\text{MgO} + 0.05\text{FeO} + \text{SiO}_2$ ca. $1550^\circ\text{C} - 1560^\circ\text{C}$, während FeO alleine schon bei 1369°C , SiO_2 erst bei 1723°C und MgO sogar erst bei 2800°C schmilzt. Die Darstellung von amorphen $\text{Ca}_{0,03}\text{Al}_{0,04}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,43}\text{SiO}_3$ und $\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{SiO}_3$ für die Untersuchungen war nicht notwendig, da Reste dieser Stoffe aus früheren Schmelzen übriggeblieben sind und verwendet werden konnten.

Nach dem Schmelz- und Haltevorgang wird der Tiegel mit der rotglühenden Schmelze möglichst rasch aus dem Ofen herausgenommen und die Schmelze zwischen zwei rotieren-



(a) Die Ausgangsmaterialien der Schmelzen: Eisenoxalat(links), MgCO_3 (oben) und SiO_2 (rechts).



(b) Schmelzofen mit Platintiegel.

Abbildung 4.3

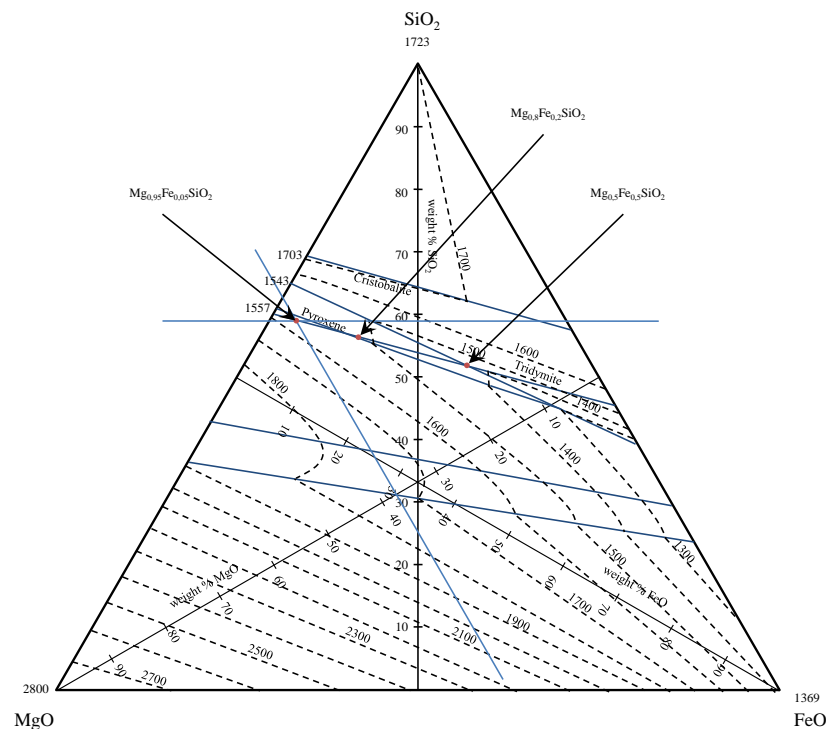


Abbildung 4.4: Ternäres Phasendiagramm von MgO, FeO und SiO₂. die gestrichelten Linien stellen die Isothermen der Schmelztemperatur dar, die Lage der untersuchten Gläser im Phasendiagramm ist mit einem rötlichen Punkt gekennzeichnet; zur Verdeutlichung des Zusatzdekkommens dieser Punkte sind bei einem Hilfslinien (blau) eingezeichnet, die die Gewichtsprozentanteile zweier Bestandteile des jeweiligen Systems darstellen. Skizze nach [41].

den Kupferrollen ausgegossen. Diese bewirken zunächst eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, welche dann durch die enorme Wärmeleitfähigkeit des Kupfers die schnellen Abkühlung (10^3 K s^{-1}) der Schmelze zum Glas ermöglicht. Die Rotation der Kupferrollen verhindert gleichzeitig einen Rückstau, der zur verlangsamten Erstarrung und somit zur Kristallisation führen könnte (Abbildung 4.5(a)). Die durch den Abkühlungsprozess hervorgerufene, typische Form des Glases (meist zungenförmig in die Länge gezogene, ca. $100 \mu\text{m}$ dicke Blätter) weist trotz der schnellen Abkühlung durch das Kupfer an seinem Rand Kristallisationsspuren auf (das Material ist an diesen Stellen gräulich matt gefärbt und dicker), während es nur in der Mitte ausreichend amorphisiert ist (erkennbar an einer schwarz-glänzenden Oberfläche). Diese amorphen Stellen müssen von den Kristallinen getrennt werden, um sie verwenden zu können (siehe Abbildung 4.5(b)). Die Trennung geschah im vorliegenden Fall visuell und mit einer Pinzette, wie die Kontrollspektren (Abbildung 4.6) zeigen war dies auch ausreichend, um an das amorphe Material zu kommen.



(a) Schmelzofen(rechts) und die für die Abschreckung der Schmelze verwendeten Kupferrollen(links).



(b) typische Form der abgeschreckten und erstarrten Schmelze.

Abbildung 4.5

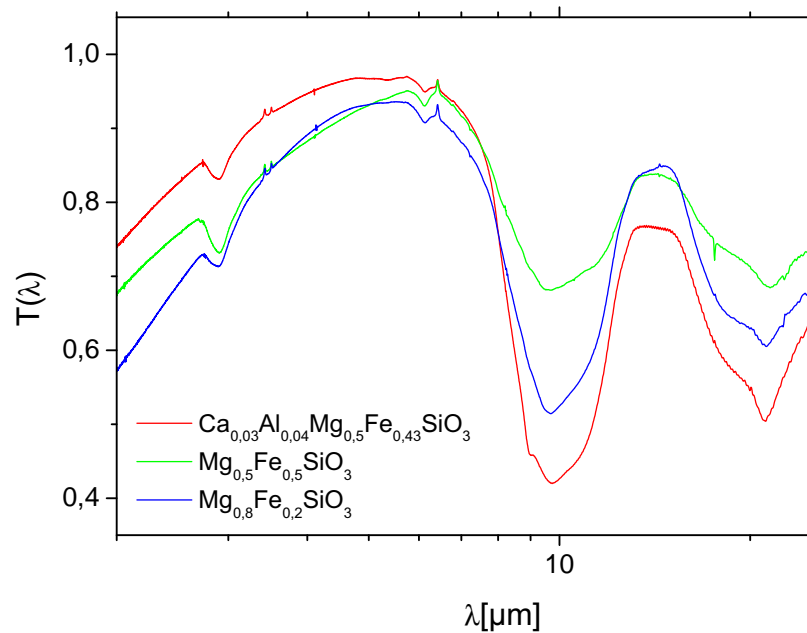
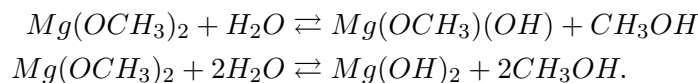
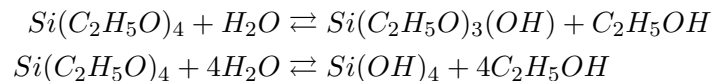


Abbildung 4.6: Kontrollspektren der aus der Schmelze gezogenen Gläser im MIR. Die breiten und strukturlosen Banden deuten auf den amorphen Charakter dieser Stoffe hin.

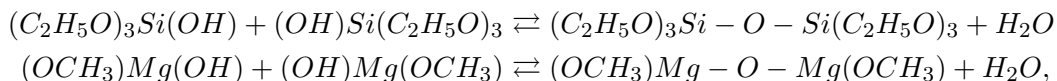
4.2.2 Herstellung via Sol/Gel-Verfahren

Sol ist die Bezeichnung eines kolloiddispersen Systems. Dieses erhält man, wenn feinste Partikel ($\sim 100 - 1000$) eines festen Stoffes (Kolloide) in einer Flüssigkeit quasi gelöst vorliegen. Obwohl dieses System keine echte Lösung darstellt, erhält man auch nach längerer Zeit keinen Bodensatz, da die geringe Masse der Kolloide und die Brownsche Bewegung dies verhindern. Dennoch stellt eine solche Lösung ein instabiles System dar, denn die feinteilige und damit oberflächenreiche Materie hat infolge der freien Valenzen ein großes Bestreben in einen größeren, oberflächenärmeren Zustand überzugehen. Dass diese Ausflockung aus der wässrigen Lösung aber nicht spontan erfolgt liegt vor allem an der elektrischer Aufladung von zumeist hydrophoben und der Umhüllung mit Wassermolekülen von hydrophilen Partikeln. Das Bestreben zur Anlagerung von Wasser im letzteren Fall kann wie bei der konzentrierten Polykieselsäure- oder Aluminiumhydroxidlösung auch zur Bildung einer gallertartigen, wasserreichen Masse (Gel) führen, die beim Verdünnen mit Wasser wieder in den Sol-Zustand übergeht, sofern nicht Alterungsprozesse dieses verhindern. Den Übergang in den Gel-Zustand nennt man Koagulation, den Umkehrvorgang Peptisation. Die Gele stellen Systeme aus einer flüssigen und einer festen Phase dar, die sich vollständig durchdringen. Die feste Phase bildet dabei ein schwammiges, dreidimensionales Netzwerk, dessen Poren mit der flüssigen Phase durchtränkt sind. Das Netzwerk wird durch die Kolloide gebildet, die an einzelnen Punkten durch van-der-Waalsche Kräfte oder chemische Verbindungen verknüpft sind.

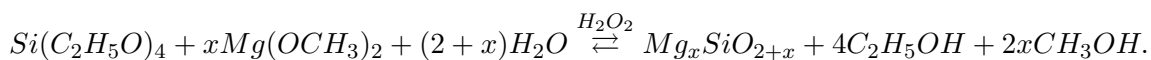
Für die Darstellung amorpher Magnesium-Silikate im Sol/Gel-Prozess wurde als Ausgangsstoff Tetraethoxysilan $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ (Ethylester der Orthokieselsäure, kurz TEOS) und Magnesiummetholat $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ verwendet und in einem Wasser-Alkohol-Gemisch gelöst (TEOS ist in reinem Wasser nicht löslich). Die Polymerisation des Silikats läuft in zwei Schritten ab. Im ersten Schritt erfolgt eine Hydrolyse der Ausgangsstoffe und die Bildung von Hydroxiden



Die Hydrolyse von $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$ wird mit H_2O_2 angeregt, welches als Katalysator fungiert. Im zweiten Schritt erfolgt die Polymerisation der Hydroxide:



die im dargestellten Zustand auch noch weiter hydrolysiert werden können. Im Gesamten ergibt sich damit die Reaktionsgleichung zu



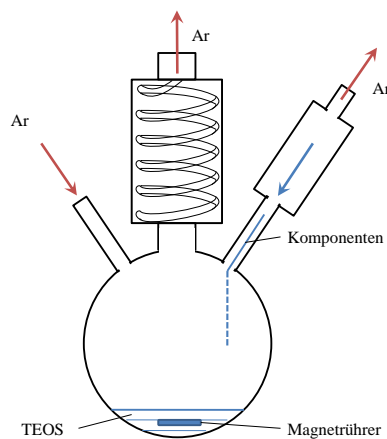
Die Reaktion wurde unter einer reinen Argon-Atmosphäre durchgeführt, um ein Ausflocken des unlöslichen $\text{Mg}(\text{OCH}_3)(\text{OH})$ und eine Phasenseparation von MgO zu verhindern.

Die gesamte Synthese des Magnesium-Silikats wurde in einem drei-halsigen Glaskolben nach der Methode von Burlitch durchgeführt. Das Magnesiummethylat wird als Lösung in Methanol langsam, tröpfchenweise dem in dem Gefäß befindlichen TEOS über einen der Hälse zugeführt (ca. 100ml in 3h). Während dieses Prozesses wird die TEOS-Lösung mittels eines Magnetrührers in ständiger Bewegung gehalten. Nach dem Einfüllen der für das entsprechende Silikat notwendigen Menge an Magnesiummethylat wird ebenfalls tröpfchenweise in Methanol gelöstes Wasserstoffperoxid der Lösung hinzugegeben um danach wieder tröpfchenweise der Lösung eine Mischung von Wasser und Methanol hinzuzugeben.

Nachdem alle vier Komponenten vermischt wurden, wird die Lösung, immer noch unter ständigem Rühren, langsam erwärmt ($\sim 10h$ lang). Ein Abdampfen bestimmter Komponenten der Lösung wird mittels eines Rückfluss-Kondensators verhindert, der am zweiten Hals befestigt ist. Nach dem Herabkühlen der Mixtur auf Raumtemperatur wandelt sie sich langsam zu einem weichen Gel um. Ab diesem Punkt ist der Einsatz der reinen Argon-Atmosphäre notwendig, die über den dritten Hals in den Kolben eingelassen wird und über den Rückfluss-Kondensator und den Tropfen-Einlass das System wieder verlassen kann. Das Entfernen der flüssigen Komponenten Methanol, Ethanol und Wasser wurde mittels Erhitzen durch Rotation des Reaktionsgefäßes im Wasserbad durchgeführt, da eine ungleichmäßig warme und zu heiße Umgebung die Komponenten zur Kristallisation angeregt oder gar das Gel zerstört hätte. Das so erhaltene Silikatpulver ist anschließend getempert worden (1h bei $\sim 420^\circ C$ im O_2 -Strom, mit Zwischenschritten bei 120 und $250^\circ C$), um



(a) Anordnung zur Herstellung amorpher Magnesium-Silikate nach der Methode von Burlitch.



(b) Skizze des Versuchsaufbaus aus der linken Darstellung. Zu sehen ist der dreihalsige Kolben in dessen linke Öffnung Argongas hineinströmt und aus der mittleren (Rückfluss-Kondensator) und der rechten Öffnung (Komponenten-Einlass) wieder entweicht.

Abbildung 4.7



Abbildung 4.8: Anordnung zur Trocknung des Gels im Wasserbad. Der Kolben mit dem Gel ist schräg gestellt im auf einer Heizplatte stehenden Wassertopf und in ständiger Rotation. Die als Gase entweichenden Komponenten werden kondensiert und aufgefangen (linke Seite.)

die Dichte des Silikat-Netzwerkes zu erhöhen und die Porosität sowie den Wassergehalt zu verringern.

4.3 Präparation

Die Spektren wurden mittels eines Transmissionsspektrometers aufgenommen, die Proben mussten daher, um als Analogon zum kosmischen Staub zu fungieren, als kleine Partikel in einer Matrix eingebettet und dann, festsetzend im Spektrometer, durch Licht bestrahlt werden. Um eine ausreichende Qualität der Spektren zu erhalten ist es notwendig hinreichend kleine Partikel zu verwenden ($\leq 1\mu m$). Die mit einem Mörser grob zerkleinerten Mineralien wurden dafür zuvor in Azeton bzw. Ethanol sedimentiert. Nach dem Stokeschen Reibungsgesetz ergibt sich die Zeit, bis zu der sämtliche Partikel eines bestimmten Durchmessers d_s (die Partikel werden als kugelförmig angenommen) in einer Flüssigkeit eine gewisse Höhe h durch die Erdanziehungskraft überwunden haben, zu

$$t_s = \frac{18\eta \cdot h}{g(\rho_s - \rho_{fl})d_s^2}. \quad (4.1)$$

η ist die dynamische Viskosität der Flüssigkeit, deren Wert in Abhängigkeit der Temperatur Tabellen zu entnehmen ist (für $20^\circ C$ beträgt er $1,19 mPa \cdot s$ für Ethanol und $0,326 mPa \cdot s$ für Azeton), g ist die Erdbeschleunigung, ρ_s und ρ_{fl} die Dichten des festen Minerals und der Flüssigkeit. Die Sedimentationen sind allesamt in Reagenzgläsern mit einer Flüssigkeitshöhe von ca. $10 cm$ angesetzt worden. Für Ethanol ergaben sich so im Schnitt Zeiten von bis zu $9h$, um die gewünschten Maximal-Durchmesser von $1\mu m$ bei den in der Lösung verbleibenden Partikeln zu erreichen. In Azeton konnte dies bereits nach $2 - 3h$ geschehen sein. Die übrig gebliebene Lösung wurde nach der entsprechenden Zeit vom Bodensatz getrennt (durch abfüllen in ein separates Gefäß) und durch zentrifugieren grob von Ethanol bzw. Azeton abgeschieden. Anschließendes trocknen der Partikel im Trockenschrank (mehrere Stunden bei $70 - 80^\circ C$) schloss den Prozess der Sedimentation ab.

Die Anwendung des Stokeschen Reibungsgesetzes ist allerdings etwas problematisch, da es doch von idealen Kugeln als Partikeln ausgeht, die in der Realität nur schwer zu erhal-

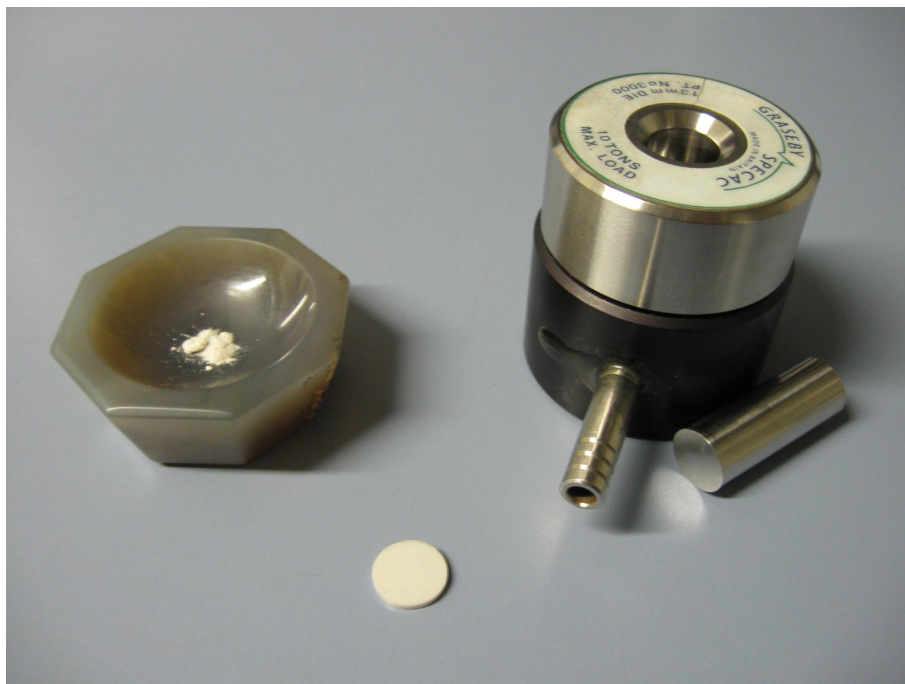


Abbildung 4.9: Achatmörser, Presswerkzeug und das am Ende des Präparationsprozesses stehende Pellet. Im Mörser befindet sich Talk-Pulver, wie es vor der Vermengung und Homogenisierung mit PE-Pulver vorlag.

ten sind, insbesondere bei Phyllosilikaten (Abbildung 4.10 zeigt sedimentierte Pikrolith-Partikel, deren normalerweise zusammenhängenden blattförmigen Strukturen sich einzeln gelöst und im Zuge des Präparationsprozesses ähnlich dem Chrysotil aufgerollt haben). Zudem gilt das Gesetz genau nur in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit, das heißt, dass Spannungseffekte der Randflächen in der Gleichung nicht berücksichtigt werden.

Abhängig vom zu betrachtenden Wellenlängenbereich sind die sedimentierten Proben in unterschiedlichen Massenverhältnissen mit Polyethylen (PE) vermengt worden. Für die Phyllosilikate galt es, einen Bereich von $20 - 600\mu\text{m}$ zu spektroskopieren (zu größeren Wellenlängen hin wurden zum einen keine Banden mehr gemessen und zum anderen ist der Reststrahlen-Hintergrund teilweise schon derart schwach gewesen, dass weitergehende Aufnahmen zu schwierig erschienen). Im Bereich von $20 - 60\mu\text{m}$ wurden Präparate mit einer Massen-Einbett-Rate von $1 : 100$ (1 Massenteil Probe zu 100 Massenteilen PE) verwendet, im Bereich von $60 - 200\mu\text{m}$ kamen sowohl Präparate mit Raten von $1 : 100$ als auch von $1 : 10$ zum Einsatz. Für den Bereich bis $400\mu\text{m}$ sind ausschließlich Präparate mit Einbettraten von $1 : 10$ verwendet worden. Die amorphen Silikate sind im Bereich von $200 - 2000\mu\text{m}$ spektroskopiert worden. Das machte es notwendig Präparate mit einer Einbettrate von $8 : 1$ zu erzeugen.

Die Gemenge sind nach dem Mischvorgang mit Hilfe eines Mörsers homogenisiert worden. Aufgrund des sich stark aufladenden Charakters von PE war es notwendig, die Homogenisierung in Ethanol zu vollführen. Das homogenisierte Gemisch wurde dann zum Abdampfen des Ethanols für $30 - 40\text{min}$ bei ca. 80°C in den Trockenschrank gestellt. Nach dem Trocknen wurden für die Messungen bis $200\mu\text{m}$ 200mg abgewogen und unter einem Druck von 10t zu Pellets mit einem Durchmesser von 13mm gepresst. Für Messungen bis $2000\mu\text{m}$ mussten bis zu 400mg zu Pellets gepresst werden, aufgrund der schwachen Absorption.

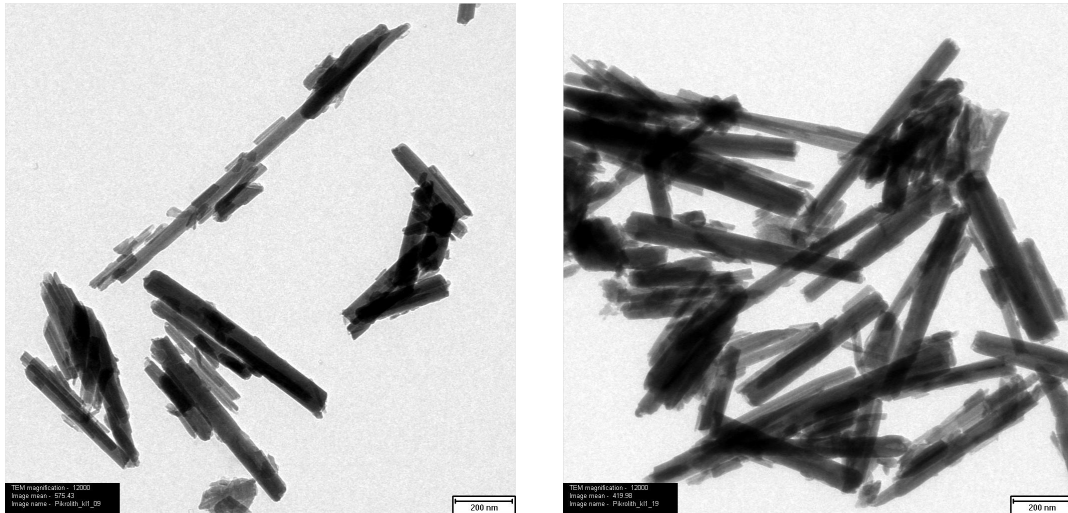


Abbildung 4.10: TEM Aufnahmen von Pikrolith Partikeln, die auf eine Größe von $< 1\mu\text{m}$ sedimentiert worden sind.

Probe	1:100	1:10	8:1
Pikrolith	$1,49\text{mg}/\text{cm}^2$	$13,7\text{mg}/\text{cm}^2$	-
Chamosit	$1,49\text{mg}/\text{cm}^2$	$13,7\text{mg}/\text{cm}^2$	-
Montmorillonit	$1,49\text{mg}/\text{cm}^2$	$13,7\text{mg}/\text{cm}^2$	-
Talk	$1,49\text{mg}/\text{cm}^2$	$13,7\text{mg}/\text{cm}^2$	-
Mg_2SiO_4	-	-	$267,939\text{mg}/\text{cm}^2$
$\text{Mg}_{1,5}\text{SiO}_{3,5}$	-	-	$267,939\text{mg}/\text{cm}^2$
$\text{Mg}_{0,7}\text{SiO}_{2,7}$	-	-	$267,939\text{mg}/\text{cm}^2$
$\text{Ca}_{0,03}\text{Al}_{0,04}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,43}\text{SiO}_3$	-	-	$200,954\text{mg}/\text{cm}^2$
$\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{SiO}_3$	-	-	$267,939\text{mg}/\text{cm}^2$
$\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SiO}_3$	-	-	$267,939\text{mg}/\text{cm}^2$
$\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{SiO}_3$	-	-	$267,939\text{mg}/\text{cm}^2$

Tabelle 4.3: Übersicht über die Säulendichten der untersuchten Pellets.

Abbildung 4.9 zeigt ein solches Pellet, wie es dann im Spektrometer Verwendung findet, zusammen mit dem für die Herstellung notwendigen Presswerkzeug. Die Einbettung einer bestimmten Masse in einen Raum konstanten Durchmessers (in unserem Falle einer Säule mit stets 13mm im Querschnitt), macht an dieser Stelle die Einführung der Säulendichte notwendig. Sie gibt an, wie viel Masse eines Materials, bei senkrechter Durchstrahlung von einer Grundfläche zur Anderen, dem Licht dabei entgegensteht (siehe Abbildung 4.11)

$$\rho_s = \frac{m}{A}. \quad (4.2)$$

Die Länge der Säule ist dabei unerheblich, ihr Einfluss auf die Wechselwirkung des Materials mit dem Licht wird durch die Angabe der Masse des in der Säule befindlichen Materials bestimmt. Insgesamt sind damit für die verwendeten Präparate Säulendichten von $1,49$ bis $267,939\text{mg}/\text{cm}^2$ für die einzelnen Proben erzielt worden (die genaue Angabe für jede Probe ist in Tabelle 4.3 ersichtlich).

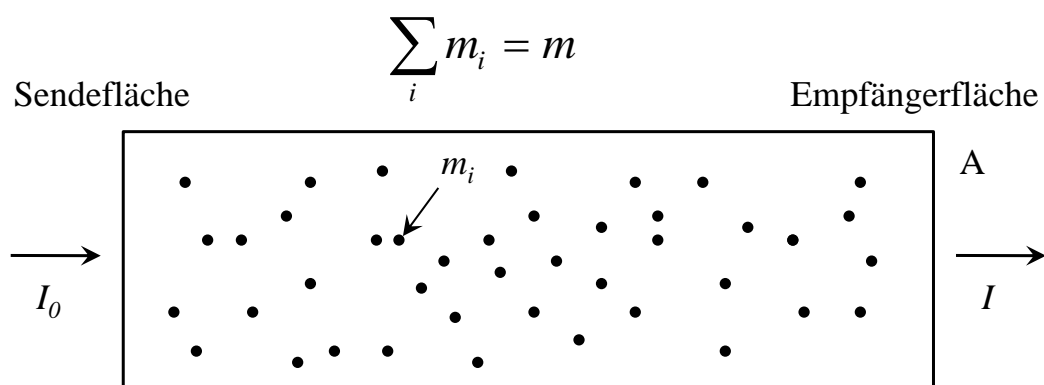


Abbildung 4.11: schematische Darstellung des Zustandekommens der Säulendichte

4.4 Spektroskopische Messungen

4.4.1 Betreibung des Kryostaten und Spektrenaufnahme

Für die Messungen der Spektren im Tieftemperaturbereich kam ein Heliumfluss-Kryostat zum Einsatz (CryoVac), der, durchflossen mit flüssigem Helium (4,7 K), die Mineralienproben auf 10 K herab kühlt. Der Kryostat wird in einer Kammer des verwendeten Bruker FTIR-Spektrometers¹ (IFS 113v) untergebracht (siehe Abbildung 4.12) und so platziert, dass die IR-Strahlen durch die Fenster² des Kryostaten das eingefasste Pellet in der Mitte treffen können. Der Kopf des Kryostaten bleibt dabei oberhalb der Abdeckung der Kammer.

Der Kryostat selbst besitzt zwei Kammern, zylindersymmetrisch angeordnet. In der äußersten Kammer, der Isolierkammer, muss ein Vakuum erzeugt werden, dies geschieht mit Hilfe einer Turbopumpe und einer daran angeschlossenen Vakuumpumpe, welche den Innendruck der Isolierkammer auf 10^{-6} mbar herabsenken. Dadurch ist die zweite Kammer, der Probenraum, nach außen hin thermisch isoliert. Zwischen den beiden Kammern des Kryostaten läuft das für die Kühlung nötige Helium ein spiralförmiges Rohr entlang, das fest mit der Zwischenwand verbunden ist. Für das Rohr existieren zwei separierte Eingänge. Einer davon ist der Heliumflusseingang, in diesen wird ein Winkelrohr ("Heber") eingefasst, welches zum externen Tank mit dem flüssigen Helium führt. Wenn das Helium das spiralförmige Rohr durchflossen hat, wird es aus der zweiten Öffnung über einen Metallschlauch zu einem Ventil geführt, welches den Heliumfluss kontrolliert. Eine quantitative Kontrolle des ausströmenden Heliums ist über einen Gasflussmesser möglich. Der

¹Dieses Gerät gestattet Reflexions- und Transmissionsmessungen im NIR-FIR-Bereich ($1 - 400 \mu\text{m}$) unter Zuhilfenahme eines DTGS-Detektors und Messungen bis $2000 \mu\text{m}$ unter Benutzung eines Bolometers als Detektor.

²Diese Fenster sind aus Polyethylen und somit speziell für Messungen im FIR geeignet.

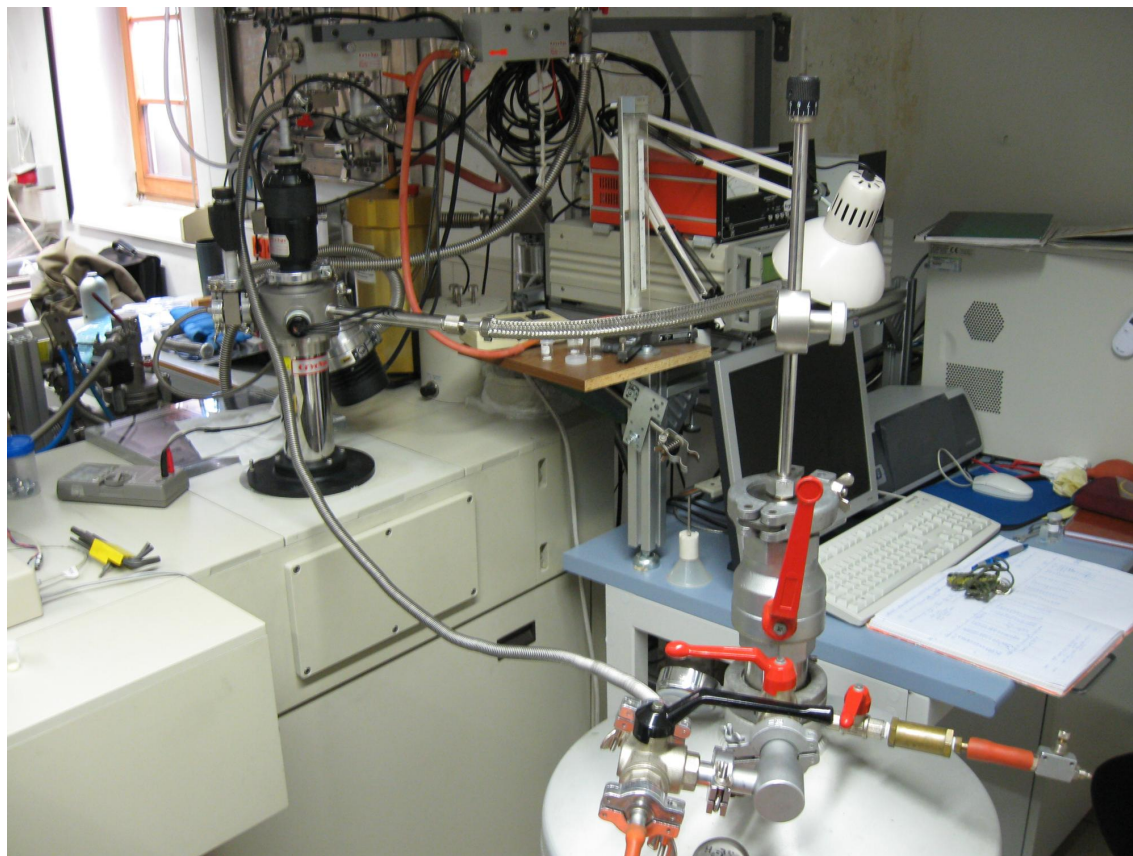


Abbildung 4.12: Gesamtansicht des Versuchsaufbaus. Im Vordergrund ist die Heliumkanne zu sehen, links davon das Bruker-Spektrometer mit dem Kryostaten, rechts davon und im Hintergrund befinden sich der Computer, über den sich das Spektrometer steuern lässt, und die Temperatur- bzw. Druckanzeigen.

Probenraum indes, muss vor der Benutzung, genau wie die Isolierkammer evakuiert werden. Der Probenraum besitzt dabei, ebenso wie die Isolierkammer, nur einen Ausgang. An diesem wird zuvor ein Röhrenstörungs-Druckmessers (Combitron CM 330) angebracht, mit dem der Druck der Probenkammer gemessen werden kann, bevor ihn ein Schlauch mit einem Ventil verbindet, welches zwei weiteren Ausgängen besitzt. Einer dieser Ausgänge ist mit einer zweiten Vakuumpumpe verbunden, der Anderen führt zu einem Ventilausgang des externen Heliumtanks. Diese Konstruktion ist dazu da, um nach der Evakuierung auf ca. $1 - 2 Pa$, den Probenraum mit Heliumgas zu füllen. Das Helium wird einerseits dazu verwendet, den Probenraum vor der Abkühlung zu spülen, denn bei den angestrebten Temperaturen von $10 K$ ist fast jeder Stoff im festen Aggregatzustand, insbesondere das Wasser der Luft. Wassereis würde sich so beim Abkühlen im Probenraum auf das Pellet absetzen und die Spektren verfälschen, denn anders als Stickstoff- und Sauerstoffmoleküle kann sich Wasser sehr leicht an Oberflächen anheften. Das Spülen mit Helium sorgt dafür, dass die Wassermoleküle ins Heliumgas diffundieren und bei Wiederherstellung des Vakuums mit herausgerissen werden. Andererseits wird das Heliumgas auch als Kontaktgas verwendet. Dazu wird nach dem Spülen abermals Helium in den Probenraum eingeführt (Druck während des Kühlens und des Messens bei ca. $200 - 2000 Pa$, abhängig von der Temperatur und davon, wieviel Gas während der Abkühlphase noch zusätzlich eingelassen wurde), welches

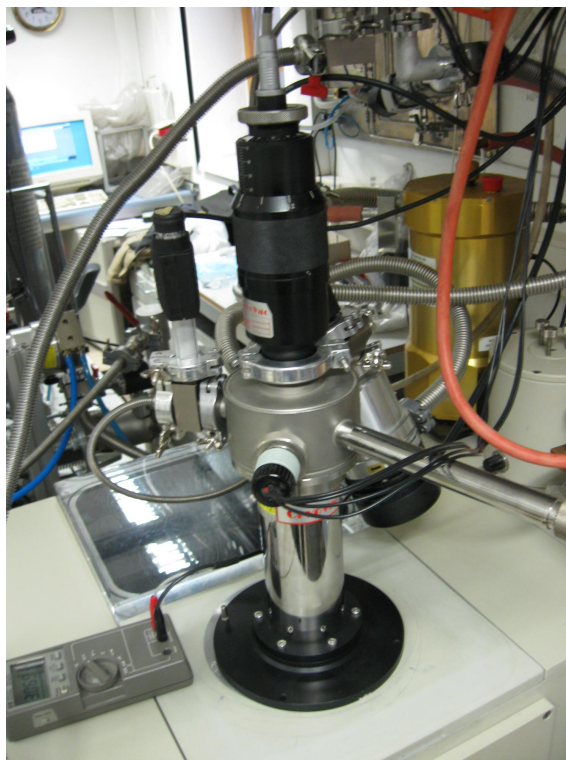


Abbildung 4.13: Aufnahme des Kryostaten; rechts ist der Einflussstutzen für das Helium zu erkennen, auf der linken Seite die Vakuumentleitung der Probenkammer.

den thermischen Kontakt zum Kühlraum ermöglicht und die Abkühlung der Pellets erst realisiert. Die Temperatur im Kühl- und auch im Probenraum ist über den Heliumfluss regelbar und wird über Temperatursonden an der Außenwand des Probenraums, sowie der Haltevorrichtung, gemessen. Die Daten werden an den externen Temperaturanzeiger Cryovac TIC 304-M weitergeleitet.

Das Spektrometer misst die Transmission der Probe relativ zu einem Referenzpellet, bestehend aus der jeweiligen Matrix, in der die Probe eingebettet wurde (in vorliegenden Fall PE). Im Probenraum gibt die Pellet-Haltevorrichtung aus diesem Grunde Platz für zwei Pellets, der Probe und der Referenz. Man kann durch Drehen eines Schraubenmechanismus die Haltevorrichtung um $3,5\text{ cm}$ vertikal verschieben und so zwischen der Referenz und der Probe umschalten.

Die Spektrenaufnahme wird über einen Computer und der Spektrometersoftware (OPUS 5.5) gesteuert, in welchem man Spezifikationen wie die zu verwendende Infrarotquelle, Strahlteiler, Dauer der Aufnahme und Auflösung der Spektren vornehmen kann. Für die gemachten Tieftemperaturmessungen wurde eine MIR- (Globar) und eine FIR-Quelle (Quecksilberdampfampe) genutzt, gemeinsam mit einem Strahlteiler (Mylar) der Dicke $12\mu\text{m}$ für Messungen bis $200\mu\text{m}$ Wellenlänge und $23\mu\text{m}$ und $125\mu\text{m}$ für Messungen bis $2000\mu\text{m}$ Wellenlänge. Im Bereich $25 - 400\mu\text{m}$ dauerte eine Messung in etwa 20 min , ab $400\mu\text{m}$ dann wurde für eine Messung ca. 40 min beansprucht aufgrund der höheren Scanzahl. Dies ist notwendig, da in diesem Bereich das Rauschen sehr hoch sein kann und man dementsprechend öfter zu scannen hat, um das Rauschen wegzumitteln. Es ist wichtig zuerst die Referenz zu vermessen, dieses Ergebnis wird im Computer zwischengespeichert und mit der darauffolgenden Probenmessung zu einem relativen Transmissionspektrum verrechnet.

4.4.2 Spektrenaufnahme mit Bolometer-Detektor

Aufgrund der niedrigen Intensität im Submillimeter- bis Millimeterbereich der Wellenlänge ist es für die amorphen Silikate notwendig gewesen auf ein Bolometer als Detektor zurückzugreifen. Dieser ist am Strahlausgang des Bruker-Spektrometers befestigt und kann bei Bedarf anstelle des DTGS-Detektors hinzugeschaltet werden. Die Betriebstemperatur des Bolometers beträgt in etwa $1,7K$. Gekühlt wird mit flüssigem Helium (4He), welches beim Einfüllen allerdings eine Temperatur von $4,7K$ hat, das heißt dass das Helium selbst noch auf $1,7K$ herabgekühlt werden muss. Der Bolometer ist zweigeteilt. In den oberen vier Fünftel befindet sich die Heliumkammer, über der eine Stickstoffkammer platziert ist. Die Stickstoffkammer ist fest mit einer zweiten Wand, innerhalb des Bolometers, verbunden. Diese schließt die Heliumkammer und den in den untern Fünftel befindlichen Detektor ein und wirkt als Strahlungsschild nach außen. Die Heliumkammer ist nicht direkt mit dem Schild verbunden und so vom Stickstoff isoliert. Direkt an der Unterseite der Heliumkammer ist schließlich der Detektor befestigt. Die Kammern stehen relativ isoliert von der Außenwand im Bolometer, lediglich Einfüllstutzen für Helium und Stickstoff verbinden sie mit der Außenwand. Um die Kammern herum wird der Raum mittels Turbopumpe evakuiert und so das Isoliervakuum des Bolometers realisiert ($< 1 \cdot 10^{-5}mbar$). Bevor das Helium in die Kühlkammer kann, muss die Stickstoffkammer mit flüssigem Stickstoff gefüllt und die Heliumkammer selbst mit flüssigem Stickstoff vorgekühlt werden. Nach dem Herausblasen des flüssigen Stickstoffes kann das Helium eingefüllt werden, bis die komplette Heliumkammer gefüllt ist. Die Einfüllöffnung der Heliumkammer wird danach an einer Vakuumpumpe angeschlossen. Die Pumpe realisiert die Evaporation des Heliums, in deren Folge der Innendruck der Heliumkammer auf ca. $10 - 20mbar$ fällt. Durch die Evaporation werden die gasförmigen Heliummoleküle abgezogen, dies führt dazu, dass neue Moleküle aus der Flüssigphase als Gas in den Raum diffundieren und dabei die Flüssigkeit auf bis zu $1,7K$ abkühlen³.

Die niedrige Temperatur ist für die hohe Sensibilität des Bolometers ausschlaggebend. Der Detektor ist für sich genommen nichts weiter als ein elektrischer Halbleiter-Widerstand, an dem permanent eine Spannung anliegt und der durch die Abkühlung einen erhöhten Widerstand erhält. Die Einwirkung der zum Bolometer umgelenkten IR-Strahlung erwärmt den Detektor und sorgt für einen erniedrigten Widerstand in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Informationen werden vom Bolometer an das Spektrometer abgegeben und dort in vom Computer lesbare Signale umgewandelt.

4.4.3 Spektrenbearbeitung

Die aufgenommenen Spektren bilden die relative Transmission der IR-Strahlung in Abhängigkeit von der Wellenlänge ab (Abbildung 4.15 zeigt ein solches Spektrum am Beispiel von Pikrolith). Da die Absorption zu längeren Wellenlängen hin abnimmt, verkleinert sich natürlicherweise das Signal⁴-/Rauschverhältnis der Spektren. Zudem sind periodische Intensitätsschwankungen zu erkennen, die von multiplen Reflexionen der IR-Strahlung innerhalb des Pellets herrühren und ebenfalls mit größer werdender Wellenlänge an Einfluss gewinnen. Bedingt durch die Periodizität der Reflexionen mit der Wellenlänge und den

³ Ab ca. $2,17K$ tritt das Helium in die superliquide Phase ein. Den Phasenübergang konnte man außerhalb der geschlossenen Kammer anhand eines kurzen Stops in der Temperaturabnahme registrieren.

⁴ Als Signalstärke ist hier die Stärke der Absorption gemeint.

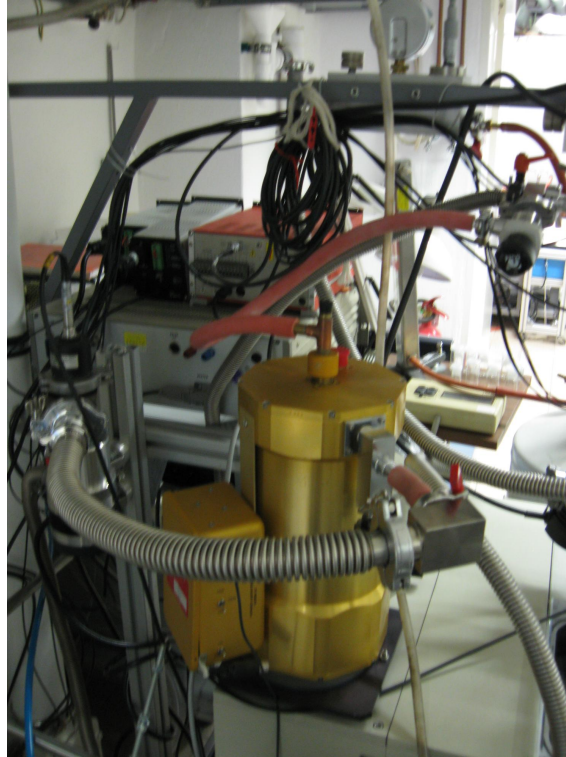


Abbildung 4.14: Aufnahme des an die Vakuumpumpe angeschlossenen Bolometers, während der Kryo-Messungen an den amorphen Silikaten.

statistischen Charakter des Rauschens, ist es möglich die Messwerte über gewisse Wellenlängenintervalle zu mitteln und dadurch den störenden Einfluss zu verringern. Für die aufgenommenen Spektren der Phyllosilikate wurde daher das Verfahren der Mittelung über die nächsten Werte (adjacent averaging) angewandt. Für jeden einzelnen Wert wird ein arithmetisches Mittel gezogen, bestehend aus dem Wert selbst und einer gewissen Anzahl seiner nächsten Nachbarwerte. Das Ergebnis einer solchen Mittelung über fünf Punkte (der Wert selbst und 4 seiner nächsten Nachbarn) am Beispiel einer Bande von Pikrolith bei $77\mu\text{m}$ zeigt Abbildung 4.16. Sie macht deutlich, dass die angesprochenen, periodischen Reflexionseffekte mit abnehmender Temperatur an Intensität zunehmen, was eine Diskussion der Ergebnisse mit einem unbehandelten Spektrum erschwert.

Aufgrund des für die Aufnahmen der amorphen Silikate benutzten Strahlteilers (sie wurden im Bereich von $200\text{-}2000\mu\text{m}$ spektroskopiert) ist bei $22,5\text{cm}^{-1}$ ($444,5\mu\text{m}$) ein generelles Intensitätsminimum zu beobachten, welches von Interferenzen des verwendeten $125\mu\text{m}$ Mylar-Strahlteilers stammt und dazu führt, dass das Transmissionsspektrum an dieser Stelle zufällige, in der Praxis oft gegen unendlich tendierende Absorptionswerte liefert (siehe Abbildung 4.17). Eine Mittelung über diese eingebrochenen Werte würde ein verfälschtes Ergebnis liefern, da sie nicht wie beim Rauschen zeitlich gesehen intensitätsneutral sind. Um dennoch eine Korrektur zu schaffen, die ebenso die periodischen Störungen zu längeren Wellenlängen hin umfasst, wurde eine Fitfunktion für jede Kurve erstellt. Hierzu wurde der Massenabsorptionskoeffizient (siehe unten) in Abhängigkeit von der Wellenzahl für jede Kurve berechnet und mit einer Potenzfunktion der Form

$$y = a_0x^{-1} + a_1 + a_2x + a_3x^2 + a_4x^3 + a_5x^4 + a_6x^5 + a_7x^6 \quad (4.3)$$

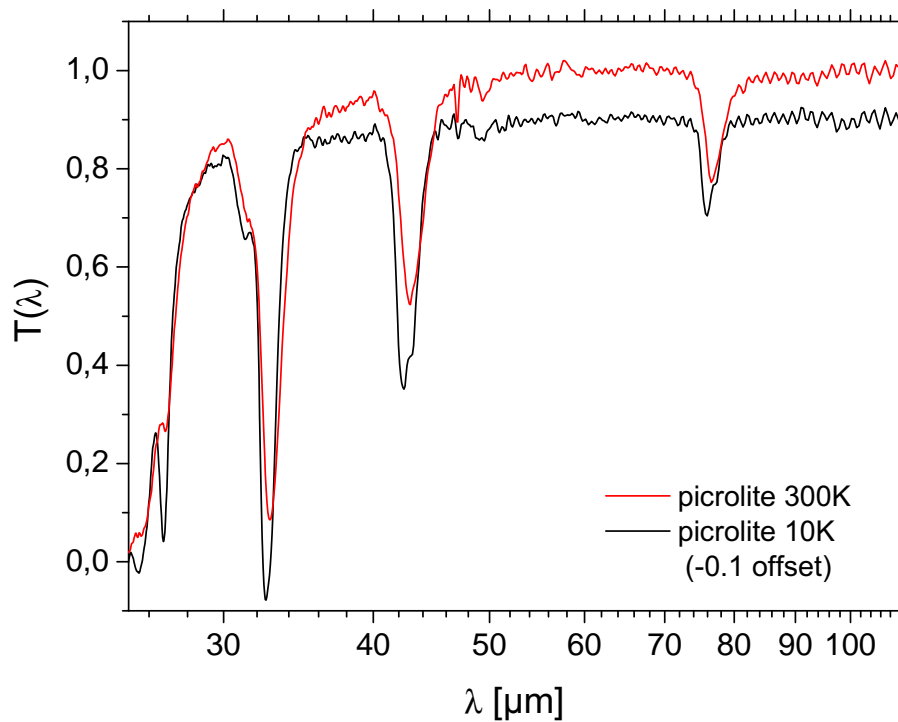


Abbildung 4.15: Transmissionsspektrum von Pikrolith zwischen 25 und $120\mu m$ und den Temperaturen von 300 und 10K. Interessant sind die zum Teil erheblichen Störungen der Intensität zu längeren Wellenlängen hin, die auch bei tiefen Temperaturen noch vorhanden sind (die Säulendichte der Pikrolith-Probe beträgt $1,49mg/cm^2$).

angefittet. Das Ergebnis einer solchen Fittung am Beispiel von $Mg_{0,7}SiO_{2,7}$ zeigt Abbildung 4.17.

Für eine Diskussion der Absorptionseigenschaften ist die Darstellung der Spektren mit der relativen Transmission ungeeignet, da sie nicht von der benutzten Menge absorbierenden Materials unabhängig sind. Viel günstiger ist daher die Darstellung des Verlaufes des Absorptionskoeffizienten (siehe Abschnitt 3.1 und 3.4). Da man allerdings, ganz allgemein formuliert, nur in den wenigsten Fällen von einer homogenen Verteilung absorbierender Partikel innerhalb eines Volumens sprechen kann, ist der lineare Absorptionskoeffizient (siehe Abschnitt 3.4) hierbei ebenso unangebracht. Für inhomogene Medien benutzt man daher die auf die Säulendichte der absorbierenden Stauteilchen bezogene Größe des *Massenextinktionskoeffizienten* (MEC) κ_{ext} . Da im vorliegenden Fall der Partikeldurchmesser der Proben in den Pellets wesentlich kleiner als die Wellenlänge der Infrarotstrahlung ist, konnte die Streuung vernachlässigt werden (siehe Abschnitt 3.4), was, unter Beibehaltung der Gültigkeit sämtlicher Gleichungen, aus der Extinktion die Absorption werden lässt. So wird aus dem MEC schließlich der *Massenabsorptionskoeffizient* (MAC) κ und der Extinktionsquerschnitt ist gleichbedeutend mit dem Absorptionsquerschnitt. Die Schwächung der Intensität, wie in Gleichung (3.31) und (3.76) beschrieben, hängt nun also vom MAC und

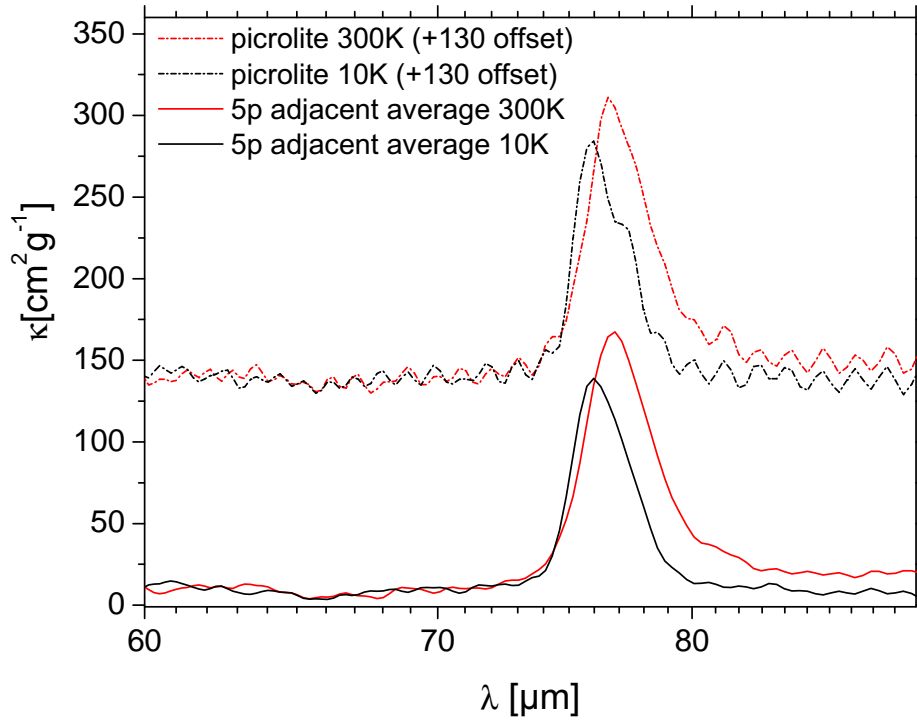


Abbildung 4.16: Eine Bande von Pikrolith bei $77\mu\text{m}$ (Raumtemperatur) und die Gegenüberstellung des unbehandelten Spektrums mit dem gemittelten als Massenabsorptionskoeffizient dargestellt.

der Säulendichte der Proben in den Pellets ab:

$$\frac{|S_1|}{|S_2|} = \frac{I}{I_0} = e^{-\kappa \frac{m}{A}}. \quad (4.4)$$

$\frac{I}{I_0}$ ist das Verhältnis von ausgehender zu eingehender Intensität der Strahlung, was nichts weiteres als die relative Transmission T darstellt. Aus den gemessenen relativen Transmissionen der untersuchten Proben lässt sich damit sehr schnell der MAC erschließen

$$\kappa(\lambda) = -\frac{A}{m} \cdot \ln(T(\lambda)). \quad (4.5)$$

Der MEC/MAC kann für ein Einzelteilchen als Quotient aus Extinktions-/Absorptionsquerschnitt und der (durchschnittlichen) Masse eines Partikels (Staubteilchens) definiert werden⁵:

$$\kappa_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{m_{Par}}. \quad (4.6)$$

Im Falle der Phyllosilikate ist die einfache Berechnung des MAC aus den Transmissionsspektren und die anschließende Glättung durchaus genug, um ein quantitatives Bild der

⁵Die Verbindung zum linearen Extinktions-/Absorptionskoeffizienten erhält man damit über Gleichung (3.78) zu $\kappa_{ext} = \frac{\alpha \cdot V}{m_{Par}}$, wenn V das Volumen ist in dem sich die vom Licht bestrahlten Partikel befinden und m_{Par} die Partikelmasse ist.

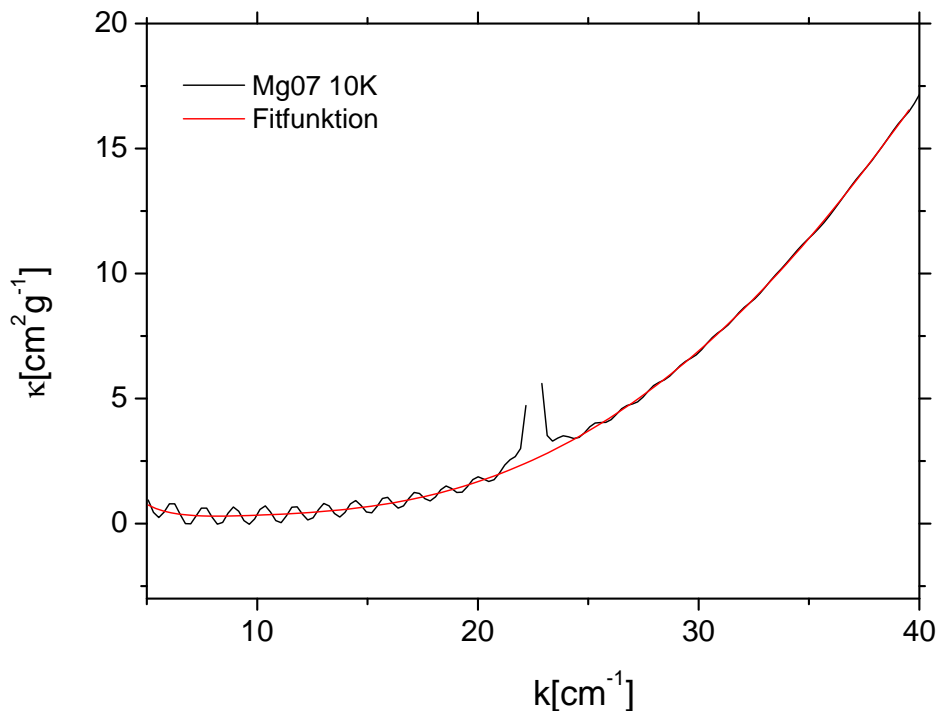


Abbildung 4.17: Spektrum des Massenabsorptionskoeffizienten von $\text{Mg}_{0,7}\text{SiO}_{2,7}$ (Sol/Gel) bei 10K (schwarz) und der Verlauf der für dieses Spektrum erstellten Fitfunktion (rot). Die Abszisse ist in Wellenzahlen k (siehe Abschnitt 3.1) eingeteilt.

Absorption zu bekommen. Die sehr hohe Einbettung der amorphen Silikate allerdings lässt die mittlere Dielektrizitätskonstante $\bar{\epsilon}$ der Pellets, die sich nach Abschnitt 3.5 aus der Bruggeman-Formel berechnen lässt, vergleichsweise hoch werden. Die mittlere Dielektrizitätskonstante $\bar{\epsilon}$ ist wiederum ein Maß für die Brechzahl, was nach Gleichung (3.36) die Reflexion an den Pellet Grenzflächen größer werden lässt. Die transmittierte Strahlung ist demnach von vornherein schon stärker geschwächt, als es die Absorption alleine hätte bewerkstelligen können. Um die Reflektionsverluste aus den Spektren herauszurechnen, muss die Intensität der Strahlung errechnet werden, die für die Absorption tatsächlich zur Verfügung steht. Aufgrund der Gleichungen (3.33) und (3.34) gilt

$$R + T = 1, \quad (4.7)$$

dabei bedeuten R der Reflexionsgrad (Reflektivität) und T der Transmissionsgrad (Transmittivität) bei absorptionsfreien Medien (wie es direkt nach der Grenzfläche des Pellets der Fall wäre). Dies bewirkt, dass die für die Absorption zur Verfügung stehende Intensität sich um einen Faktor $(1 - R)$ verringert und das zweimal, da die Welle aus dem Pellet wieder austritt. Sei T_{rel} die gemessene und T_0 die ohne Reflexion zur Verfügung stehende relative Transmission, dann gilt:

$$\frac{T_{rel}}{(1 - R)^2} = T_0. \quad (4.8)$$

Über diese Formel ist mit Gleichung (4.5) die tatsächliche Transmission leicht berechnen-

Probe	$f(\text{Probe})$	ϵ	$\bar{\epsilon}$	$(1 - R)^2$	Porosität
Mg_2SiO_4	0,553	6,6	3,769	0,806	0,234
$\text{Mg}_{1,5}\text{SiO}_{3,5}$	0,53	6,6	3,594	0,818	0,267
$\text{Mg}_{0,7}\text{SiO}_{2,7}$	0,51	6,6	3,449	0,828	0,294
$\text{Ca}_{0,03}\text{Al}_{0,04}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,43}\text{SiO}_3$	0,532	6,6564	3,696	0,811	0,234
$\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{SiO}_3$	0,597	7,2361	4,469	0,76	0,141
$\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SiO}_3$	0,58	6,9696	4,149	0,78	0,189
$\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{SiO}_3$	0,613	6,5536	4,198	0,777	0,156

Tabelle 4.4: Tabelle zur Veranschaulichung der verschiedenen Korrekturwerte und der Dielektrizitätszahlen, ϵ ist der für den soliden Körper bestimmte Wert, $\bar{\epsilon}$ der errechnete mittlere Wert im PE-Gemisch. Die für die im Sol/Gel-Prozess dargestellten Silikate benutzten ϵ -Werte sind, aufgrund unzureichender Daten, allesamt mit einem Wert von 6,6 angenommen worden, was der Realität allerdings sehr Nahe kommt.

bar:

$$\kappa(\lambda) = -\frac{A}{m} \cdot \ln(T_0) = -\frac{A}{m} \cdot \ln\left(\frac{T_{rel}}{(1 - R)^2}\right). \quad (4.9)$$

Als konkretes Beispiel sei an dieser Stelle die eingebettete Probe von $\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{SiO}_3$ angeführt. Das Material hat im unvermischten, soliden Zustand im FIR eine Dielektrizitätszahl⁶ von $\epsilon = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 6,5536$ (siehe dazu auch Tabelle 4.4). Da der Idealfall einer reinen PE-Matrix als umgebendes Medium nie erreicht werden kann, muss mit einem Gemisch aus PE, Luft und Vakuum dieses Medium quasi simuliert werden. Im Falle von $\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{SiO}_3$ findet man daher eine Dielektrizitätszahl der umgebenden Matrix von 1,682. Dies wurde ebenfalls über die Bruggeman-Formel errechnet, über eine angenommene Dichte von gepresstem PE (ohne Luft/Vakuum-Einschlüsse) von $0,91 \frac{g}{cm^3}$ und der Messung der Dicke des Pellets ($\sim 1,6mm$; die Oberfläche ist eine konstante Größe mit $\sim 1,327cm^2$), was zu einem Volumenverhältnis (PE zu PE + Luft/Vakuum) von 0,596 führt und schließlich einer Porosität im gesamten Pellet von 0,156 entspricht. Das Verhältnis von Material zu Pellet-Volumen (Dichte von $\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{SiO}_3 \sim 2,74 \frac{g}{cm^3}$) beträgt dabei 0,613 und die errechnete, mittlere Dielektrizitätszahl somit 4,198. Als Korrekturwert ($(1 - R)^2$) erhält man damit 0,777 (in Tabelle 4.4 sind alle amorphen Silikat-Presslinge und deren Korrekturwerte aufgeführt). Der imaginäre Anteil der Dielektrizitätskonstante wurde dabei außer Acht gelassen, da die im betrachteten Wellenlängenbereich vorherrschenden Absorptionen zu gering sind, als das sie einen Einfluss auf die Berechnungen haben konnten.

⁶Dies ist ein gemittelter Wert, aber da sich im FIR die Brechzahl mit der Wellenlänge nur sehr wenig ändert, kann dieser Wert für den gesamten betrachteten Wellenlängenbereich als konstant angesehen werden.

5 Darstellung der Resultate

5.1 Phyllosilikate

5.1.1 Chamosit

Die FIR-Spektroskopie von Chamosit stellt insofern eine Besonderheit dar, da bis jetzt keine solche Messung vorgenommen wurde. Lediglich im MIR gab es Untersuchungen durch Zaikowski et al. (1975), Dorschner et al. (1978) und Knacke & Krätschmer (1980) ([52], [14], [29]) Eine Darstellung der Ergebnisse bei Wellenlängen bis $100\mu m$ zeigt Abbildung 5.3(a), wobei das Spektrum bei $300K$ in Rot, das bei $10K$ in Schwarz gezeichnet wurde. Es ist zu beachten, dass das $10K$ -Spektrum den doppelten MAC aufzeigt, um es vom $300K$ -Spektrum angemessen abzuheben. Das Raumtemperatur-Spektrum zeigt relativ starke und breite Banden bei $29,4$; $35,2$; $72,5$ und $91,5\mu m$ und zwei sehr schwache bei $49,5$ und $77\mu m$. Verglichen mit Chlorit, wie beispielsweise bei den Messungen aus [31], zeigen sich nur geringe Unterschiede in den Spektren. So hat der Wakayama-Chlorit [31] Banden bei 33 ; 35 ; 39 ; 45 ; 48 ; 53 ; 58 ; 69 und $86\mu m$, die sich schwächer, aber dafür auch schärfer darstellen als beim Chamosit. Es ist deutlich, dass der Chamosit weniger Banden besitzt, aber dass diese Banden auch im Chlorit auftauchen, mit einer Ausnahme: die Bande bei $78\mu m$ ist in keinen der Chlorit-Spektren ersichtlich.

Alle dem Chlorit entsprechenden Banden sind dabei leicht zu längeren Wellenlängen hin verschoben, was wohl auf den Austausch der Magnesium-Atome mit den Eisen-Atomen zurückzuführen ist. Im $10K$ -Spektrum verschieben sich die Banden zu kürzeren Wellenlängen hin und treten schärfer und intensiver hervor (siehe Abschnitt 3.6), auch tauchen

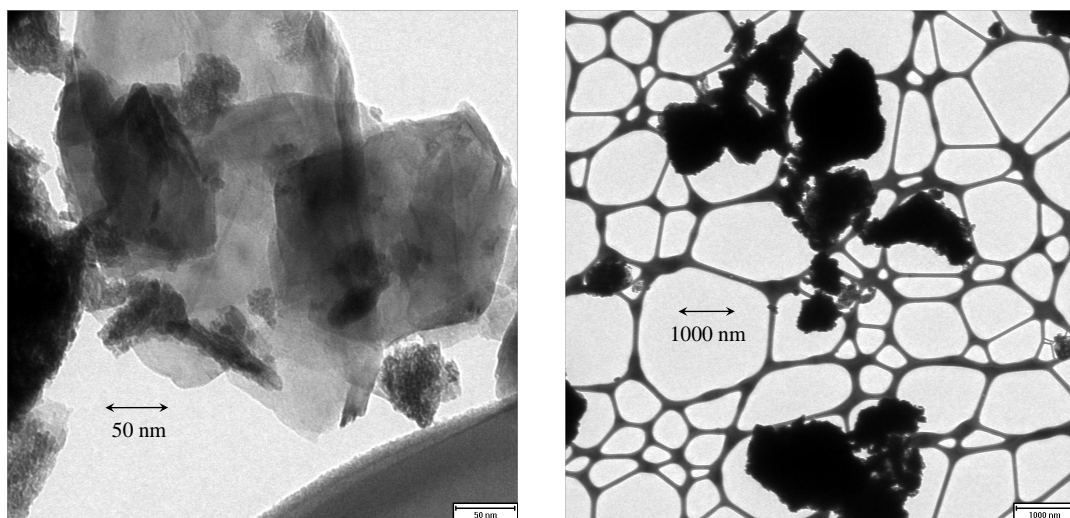


Abbildung 5.1: TEM Aufnahmen der untersuchten Chamosit-Probe, Partikel auf $< 1\mu m$ sedimentiert.

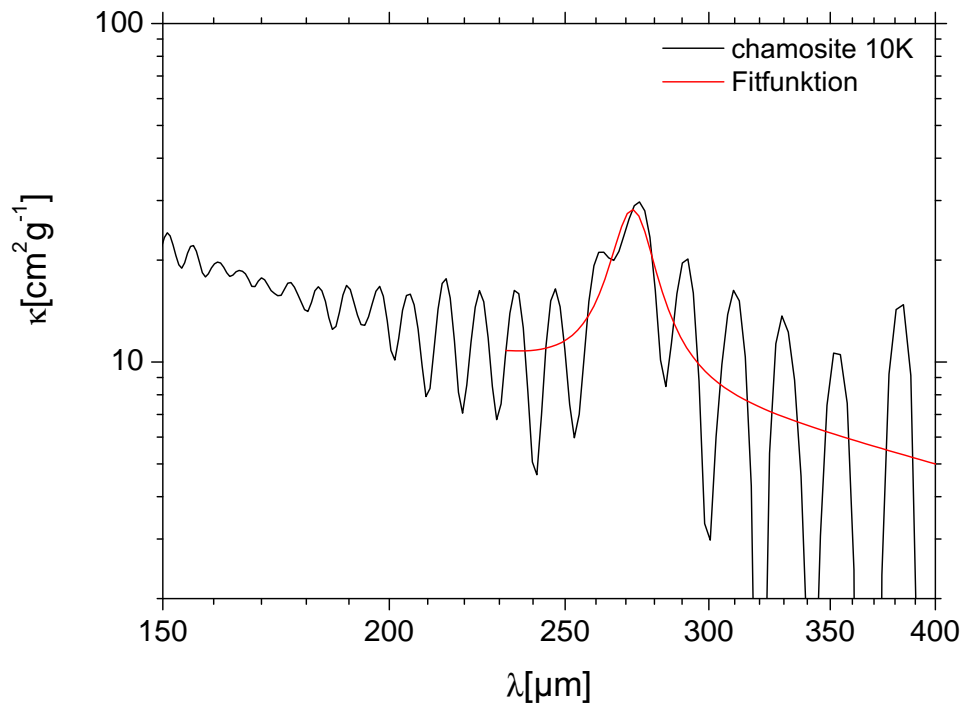
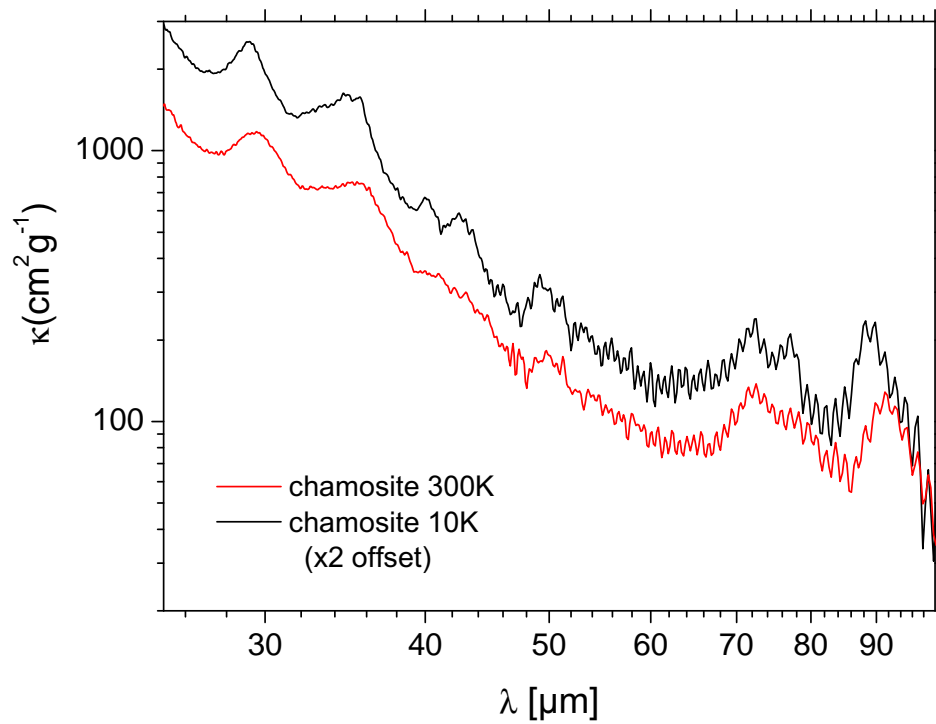


Abbildung 5.2: Fitting der $277\mu m$ -Bande von Chamosit. Als Fitfunktion wurde eine mit einer Sinus-Funktion multiplizierte Lorentzkurve gewählt.

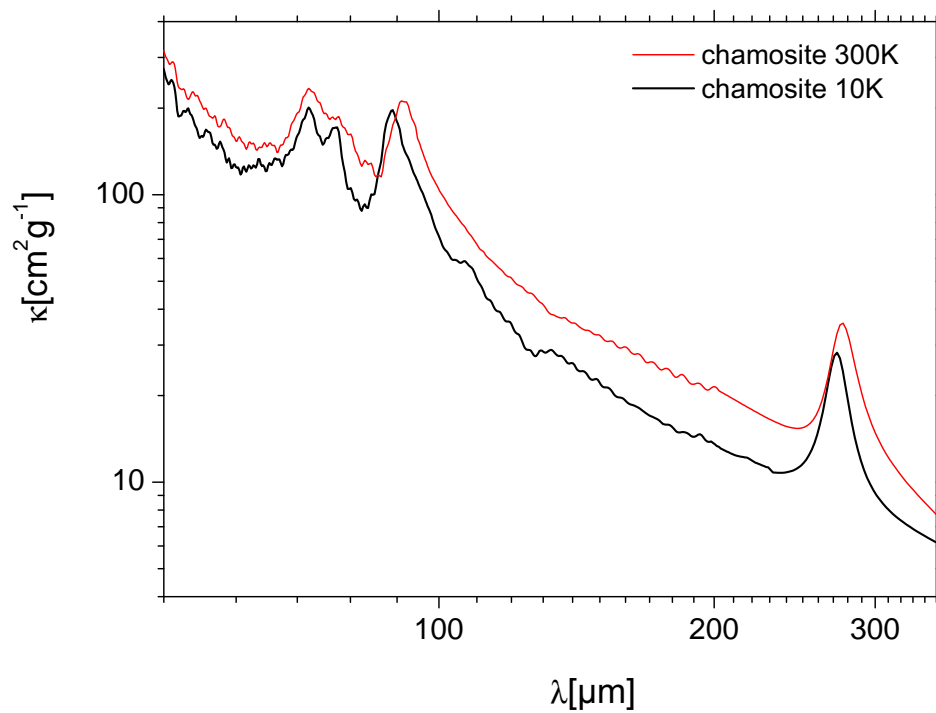
zwei im $300K$ -Spektrum kaum zu erkennende (und deshalb dort nicht angeführte) neue Banden bei 40 und $42,5\mu m$ auf, die im Chlorit wohl in der $39\mu m$ -Bande ihre Entsprechung haben. Einen interessanten Einblick in die Struktur der untersuchten Probe liefern die TEM-Aufnahmen von Chamosit (Abbildung 5.1). Obwohl Chamosit auf eine Größe von unter $1\mu m$ gemahlen wurde, ist deutlich, dass sowohl sehr kleine Partikel mit Durchmessern von $\sim 50nm$ als auch Partikel mit Durchmessern von bis zu $2\mu m$ und mehr in der Probe enthalten sind.

Das Spektrum aus Abbildung 5.3(a) ist bezüglich der Qualität nicht nachbehandelt worden, dementsprechend groß ist das Rauschen im FIR-Bereich. Abbildung 5.3(b) zeigt das behandelte (siehe Abschnitt 4.4.3) Spektrum von Chamosit im Bereich von 50 - $350\mu m$. Gut zu erkennen ist die Trennung der beiden Banden bei $72,5$ und $77\mu m$ beim Erreichen der $10K$. In [31] wurde bei $125\mu m$ eine zusätzliche Bande im Chlorit festgestellt, die beim Chamosit nicht gesehen wurde, jedoch besitzt auch Chlorit eine sehr zum fernen Infrarot verschobene Bande bei $268\mu m$, die im Chamosit bei Raumtemperatur bei $277\mu m$ erscheint und damit die bisher langwelligste Bande ist, die je für Silikate beobachtet wurde. Aufgrund des starken Rauschens in diesem Bereich (Abbildung 5.2) reichte zur Darstellung der Bande allerdings eine einfache Mittelung der Ergebnisse nicht mehr aus, Daher wurde versucht diese Bande mittels eines Lorentz-förmigen Fits anzunähern (siehe Abbildung 5.2), dessen Funktion sich zu

$$y = \left(y_0 - \frac{2w \cdot A}{4\pi(x - x_c)^2 + \pi w^2} \right) \cdot B \cdot \sin(v(x - x_d)) + C$$



(a)



(b)

Abbildung 5.3: Spektren von Chamosit zwischen 25 und 100 μm (a) und zwischen 50 und 350 μm (b). Die oberen Spektren sind unbehandelt und mit dem Pressling der Masseneinbetttrate 1:100 angefertigt worden, während das Spektrum unten zusammengesetzt ist aus den Spektren der Presslinge 1:100 und 1:10 und die 1:10er noch aus DTGS- und Bolometermessungen.

300K	200K	100K	10K	$\kappa_p [cm^2 g^{-1}]$ 10K	$\Delta\lambda_p/\lambda_p$ (%) 300/10K
29,4	29,4	29,2	29,1	1400	1,0
35,2	35,2	35,0	34,6	940	1,7
41	40,5	40,0	40,0	440	2,5
-	42,5	42,5	42,5	400	-
49,5	49,5	49,0	49,0	310	1,0
72,5	72,0	72,0	71,5	220	1,4
77	76,5	76,5	76,5	190	0,6
91,5	90,5	89,0	89,0	220	2,8
-	-	108	108	65	-
277	274	273	272	31	0,7

Tabelle 5.1: Auflistung der Bandenpositionen λ_p für Chamosit und ihrer Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die letzte Spalte beinhaltet die relative Änderung der Bandenpositionen bei 10K im Vergleich zu 300K.

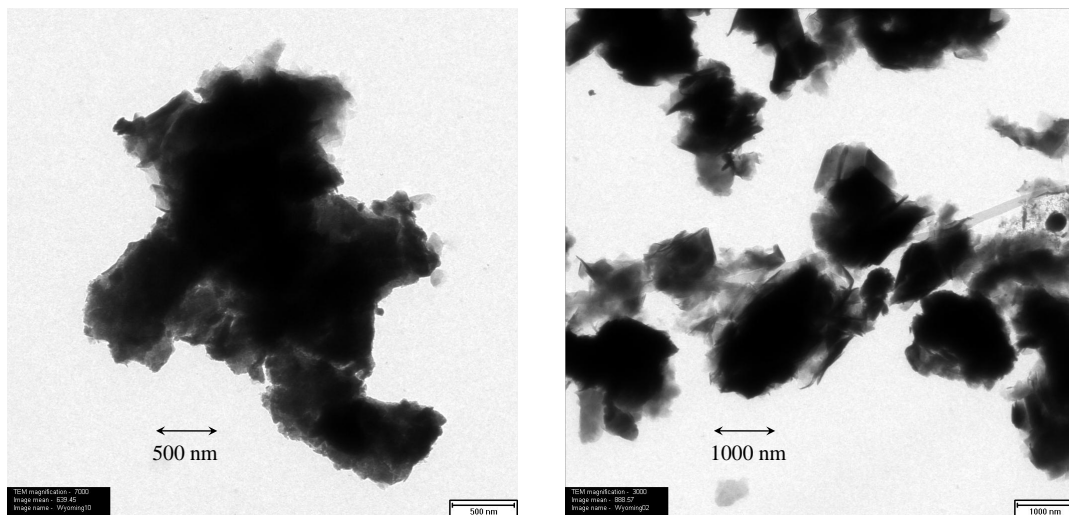


Abbildung 5.4: TEM Aufnahmen der Montmorillonit Partikel; auf $< 5\mu m$ sedimentiert.

ergibt. In Abbildung 5.3(b) ist bei $130\mu m$ im 10K-Spektrum eine zusätzliche Struktur zu erkennen, die allerdings keine Bande darstellt (im 300K-Spektrum ist sie beispielsweise nicht zu erkennen), sondern auf Unvollkommenheiten der PE-Matrix und dementsprechende Absorptionsmechanismen bei tiefen Temperaturen hindeutet.

Nachfolgend sind die wichtigsten Bandenpositionen und deren relative Veränderung beim Abkühlen der Chamosit-Probe in einer Tabelle aufgelistet (Tabelle 5.1). Neben den oben angeführten, wichtigsten Bandenpositionen sind auch die schwächeren, zum Teil bei RT nicht auftauchenden Banden aufgelistet. Für Montmorillonit, Pikrolith und Talk wurde ebenso eine solche Tabelle angefertigt. Sie findet sich jeweils im Anschluss an den die Probe behandelnden Abschnitt.

5.1.2 Montmorillonit

Wie Chamosit ist auch Montmorillonit in dieser Arbeit bis $350\mu m$ spektroskopiert worden, jedoch zeigen sich im Gegensatz zu Chamosit nicht so viele scharfe und ausgeprägte Banden. Vielmehr fällt die Absorption recht steil bis zu einem Wert von etwa $150cm^2/g$ bei ca. $40\mu m$ ab, um dann bis $100\mu m$ einen relativ konstanten Wert bei ca. $100cm^2g^{-1}$ einzunehmen (Abbildung 5.6). Dieses Verhalten ist auch in vorangegangenen Untersuchungen an Montmorillonit bestätigt worden ([20],[31]). Bis zur Einnahme des relativ konstanten Wertes zeigt das Spektrum noch relativ scharfe Banden bei 27; 29 und $33\mu m$, wobei letztere zwar sehr schwach, aber die einzige dieser drei ist, die eine Verschiebung bei Erreichen der 10K zeigt auf ca. $32,8\mu m$. Zu längeren Wellenlängen hin ist eine exaktere Beschreibung nur noch mit den geglätteten Spektren der höheren Einbettungen möglich (Abbildung 5.6(b)). Diese zeigen schwache und relativ breite Banden im Bereich von ca. 50 bis $110\mu m$ bei 49,2; 59,8; 86 und $103,7\mu m$, die sich beim Erreichen der 10K zu 49,1; 59,7; 78 und $102,3\mu m$ verschieben (Tabelle 5.2). In Abbildung 5.6(b) ist in der linken, unteren Ecke eine lineare Darstellung des MAC dieses Bereiches bei 10K dargestellt. Sie lässt durchaus auch auf eine fünfte Bande bei $66\mu m$ schließen, die bei Raumtemperatur nicht zu erkennen ist.

Die beschriebenen Banden finden nur zum Teil in den vorangegangenen Untersuchungen ihre Entsprechung ([20],[31]). So können zwar in Hofmeister et al. (2006) Banden bei 29; 50; 59; 73,3 und $102,3\mu m$ identifiziert werden, jedoch ist den Spektren der 1:100er Einbettung aufgrund des Rauschens die in der Literatur erwähnte Bande bei $39,4\mu m$ nicht erkennbar. Erwähnenswert ist ebenso, dass Montmorillonit in den Resultaten von Koike et al. (1990) einen durchgehend höheren MAC besitzt als die hier untersuchte Probe. So liegt die Bande bei $29\mu m$ bei ca. $1100cm^2g^{-1}$ und die bei $33\mu m$ bei etwa $450cm^2g^{-1}$, während die untersuchte Probe bei 700 bzw. $270cm^2g^{-1}$ liegt.

Nach der Bande bei $102,3\mu m$ schließt sich ein weiterer Bereich des Abfalls der Absorption an, welcher mit einer Potenzfunktion angenähert werden kann:

$$y = b + a \cdot x^c.$$

300K	200K	100K	10K	$\kappa_p [cm^2g^{-1}]$ 10K	$\Delta\lambda_p/\lambda_p$ (%) 300/10K
26,8	27,0	27,1	27,2	470	-1,5
29,0	29,0	29,0	29,0	760	-
33,0	32,9	32,9	32,8	280	0,6
49,7	49,7	49,6	49,5	190	0,4
60,0	60,0	60,0	60,0	134	-
-	-	66,0	66,0	129	-
-	72,0	72,0	72,0	134	-
86,0	84,0	81,0	78,0	129	7,0
103,7	103,4	102,7	102,3	110	1,9

Tabelle 5.2: Auflistung der Bandenpositionen λ_p für Montmorillonit und ihrer Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die letzte Spalte beinhaltet die relative Änderung der Bandenpositionen bei 10K im Vergleich zu 300K.

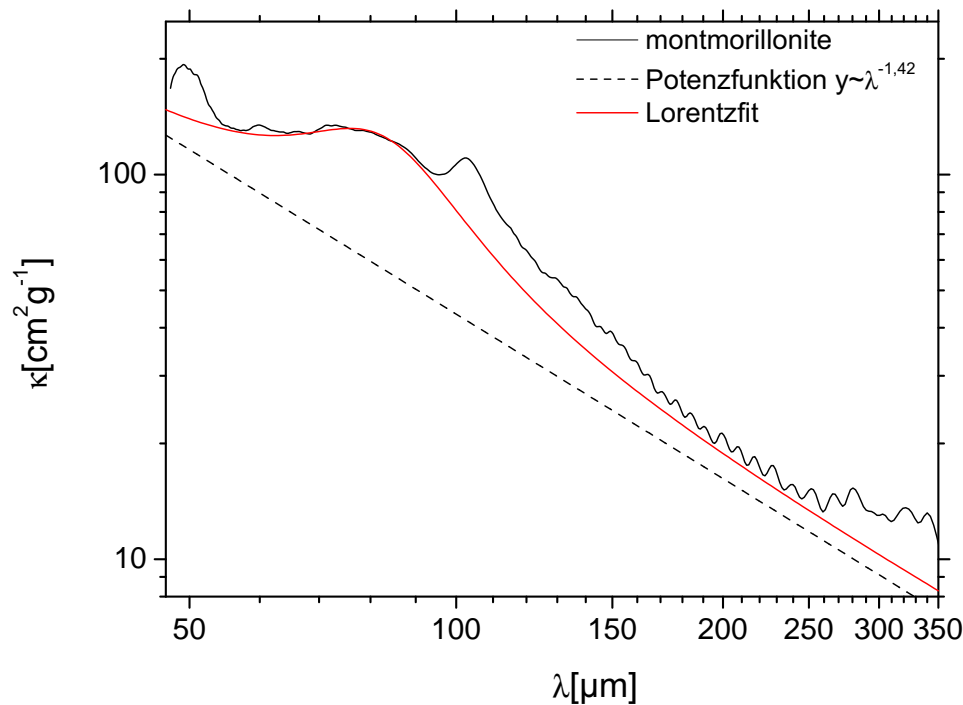
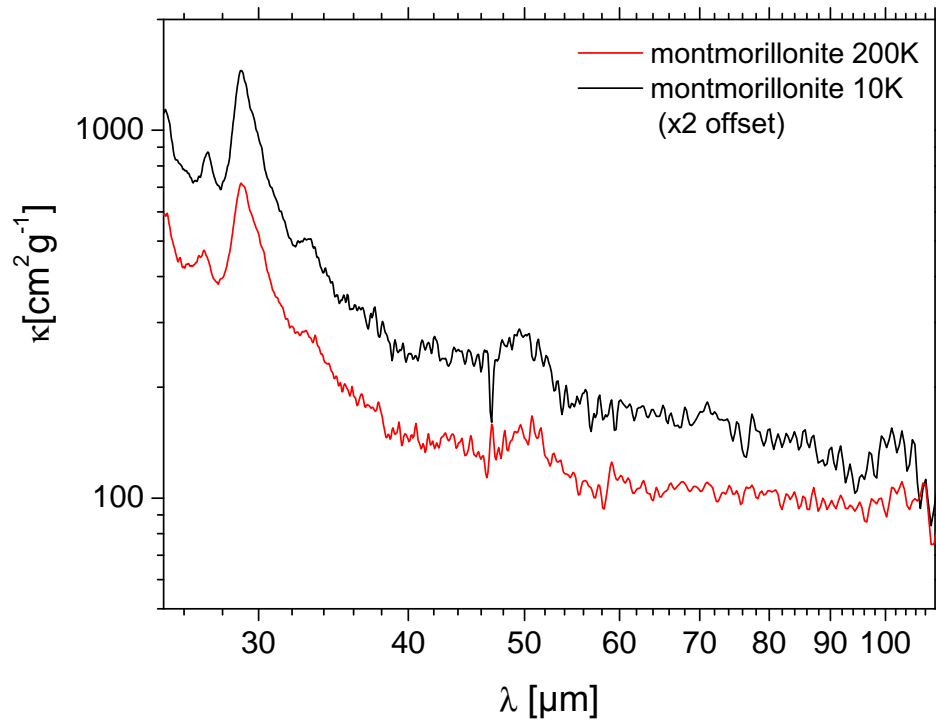
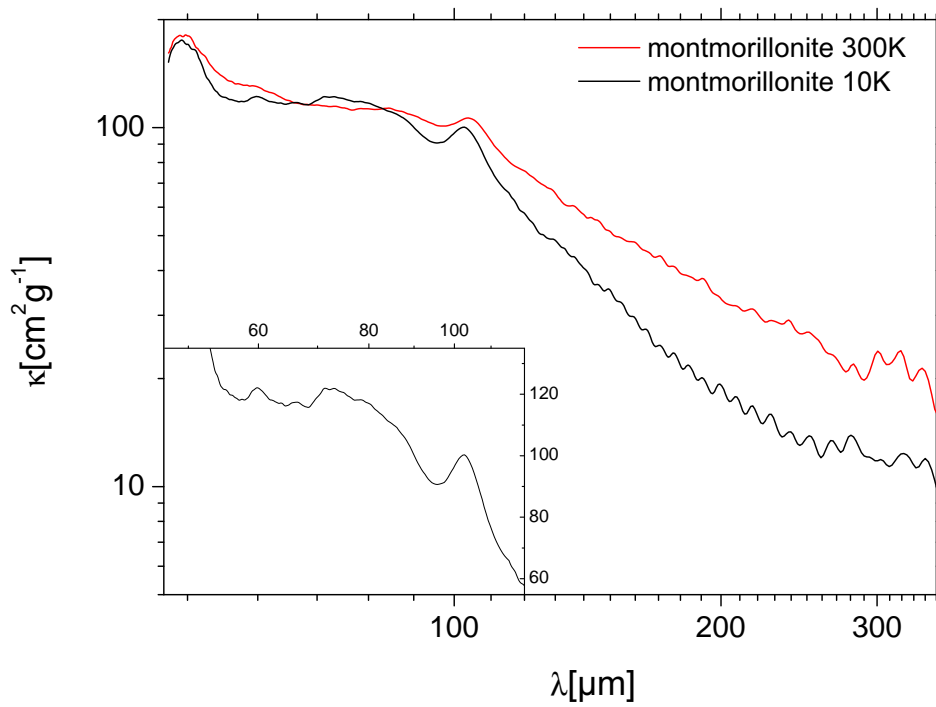


Abbildung 5.5: Darstellung der 10K-Montmorillonit-Bande bei $73,3\mu m$ als Lorentz-Peak. Die Hintergrundabsorption ist mit einer Potenzfunktion (gestrichelt) simuliert worden.

Für Raumtemperatur findet man in diesem Bereich einen Exponenten von $-1,8$. Es wird deutlich, dass für $10K$ dieser Abfall sehr viel stärker geworden ist, der Exponent beträgt hier etwa $-3,03$. Dies ist ein Verhalten, welches nur Montmorillonit in diesem Maße zeigt, alle anderen Minerale zeigen nur geringfügig voneinander abweichende Gradienten ihres Absorptionsabfalls bei unterschiedlichen Temperaturen (für Chamosit beispielsweise liegt er zwischen $-1,7$ und $-1,65$). Man kann diese Eigenschaft durchaus dem Einfluss einer sehr breiten Bande zuordnen, die genau wie die anderen Banden beim Abkühlen schmaler wird und somit den Anstieg erhöht. Am ehesten kommt dabei die Bande bei $86\mu m$ (RT) in Betracht, die sich beim Erreichen der $10K$ auf $78\mu m$ verschiebt. Form und Position dieser Bande können das Verhalten von Montmorillonit durchaus beschreiben. In Abbildung (5.5) wurde versucht diese Bande im $10K$ Spektrum mittels einer Lorentzfunktion anzunähern, die gleichzeitig zu einer Potenzfunktion mit einem Exponenten von $-1,42$ addiert wurde (Diese ist in der Abbildung als gestrichelte Linie mit eingezeichnet). Durch die Addition mit der Potenzfunktion ist die Bande nun aber nicht mehr bei $73,3\mu m$ (wie das Maximum der Kurve suggeriert), sondern bei ca. $80\mu m$ zu finden. Die Bande bei $102,3\mu m$ wurde bei der Kalkulation des Lorentzfits allerdings nicht mit einbezogen. Ihr Beitrag zur Gesamtabsorption müsste bei einer erneuten Annäherung mit einer Fitfunktion (ebenfalls als Lorentzfunktion) noch hinzu addiert werden.



(a)



(b)

Abbildung 5.6: Montmorillonit-Spektren zwischen 25 und 110 μm (a) (1:100er Pressling, Spektren unbehandelt) und zwischen 45 und 350 μm (b) (1:10er Pressling, Spektren geglättet). In Bild (b) ist der MAC für einen Ausschnitt des 10K-Spektrums linear dargestellt.

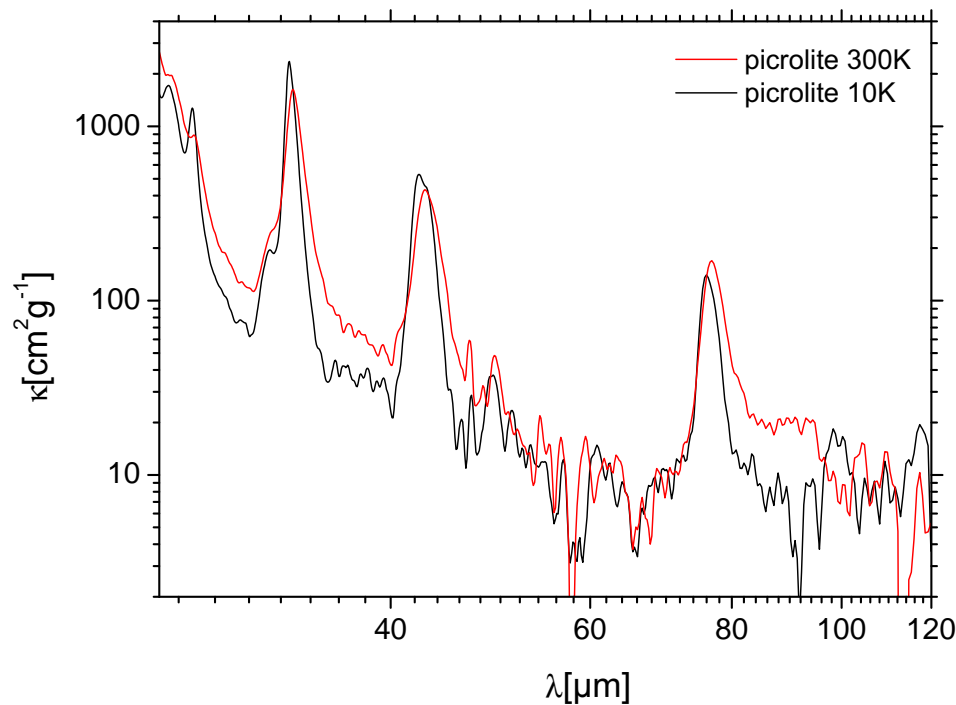


Abbildung 5.7: Spektren des 1:100er-Pikrolith-Presslings im Bereich von 25 bis 120 μm .

5.1.3 Pikrolith

Die am weitesten im FIR liegende Bande von Pikrolith, die festgestellt werden konnte, ist diejenige bei 77 μm , die auch schon in Abbildung 4.16 gezeigt wurde. Damit besitzt Pikrolith die am wenigsten ausgeprägte FIR-Absorption aller untersuchten Phyllosilikate. Abbildung 5.7 zeigt dabei denselben Ausschnitt des Spektrums der schon in Abbildung 4.15 zur Geltung kam, als doppel-logarithmische MAC-Darstellung. Besonders deutlich kommen dabei, aufgrund der niedrigen Absorption, die in Abschnitt 4.3.3 besprochenen Rauschstörungen hervor. Die niedrige Absorption ist auch der Grund dafür, dass man ab ca. 45 μm kaum mehr von einem Hintergrund sprechen kann, geschweige denn von einem Absorptionsabfall (Die Absorption geht ab dieser Wellenlänge auf unter 5% runter, wie aus Abbildung 4.15 ersichtlich wird, was die akzeptable Fehlertoleranz überschreitet). Bis zu dieser Grenze aber kann man von einem ungefähren Abfall von $\sim \lambda^{-2-(-2,5)}$ ausgehen.

Die in den Spektren auftauchenden Banden liegen bei 25,6; 26,8; 31,4; 32,7; 42,9; 49,3 und 77 μm (RT), wobei der schwache Peak bei 49,4 μm nur aufgrund seines Verhaltens bei 10K als Bande eingestuft wird, denn von seiner Intensität her kann er genauso auch Bestandteil des Rauschens sein. Bei 10K findet man für die Positionen der Banden 25,5; 26,7; 31,3; 32,6; 42,4; 49,1 und 76 μm (Tabelle 5.3). In der Literatur steht für Pikrolith nur unzureichend Material zur Verfügung, um eine genaue Diskussion der Resultate zu führen. Allerdings kann man die Daten gut mit Serpentin und Chrysotil vergleichen, da deren chemische Zusammensetzung sehr ähnlich ist (Vergleich mit [20], [31], [30]). Für Chrysotil ([20]) findet man danach Banden bei 33; 43; 49 und 77 μm , für Serpentin ([31],

300K	200K	100K	10K	$\kappa_p [cm^2 g^{-1}]$ 10K	$\Delta\lambda_p/\lambda_p$ (%) 300/10K
25,6	25,5	25,4	25,5	1700	0,4
26,8	26,8	26,8	26,7	1300	0,4
31,4	31,4	31,4	31,3	190	0,3
32,7	32,7	32,6	32,6	2300	0,3
42,9	42,6	42,5	42,4	530	1,2
49,3	49,3	49,2	49,1	34	0,4
77,0	76,5	76,0	76,0	130	1,3

Tabelle 5.3: Auflistung der Bandenpositionen λ_p für Pikrolith und ihrer Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die letzte Spalte beinhaltet die relative Änderung der Bandenpositionen bei 10K im Vergleich zu 300K.

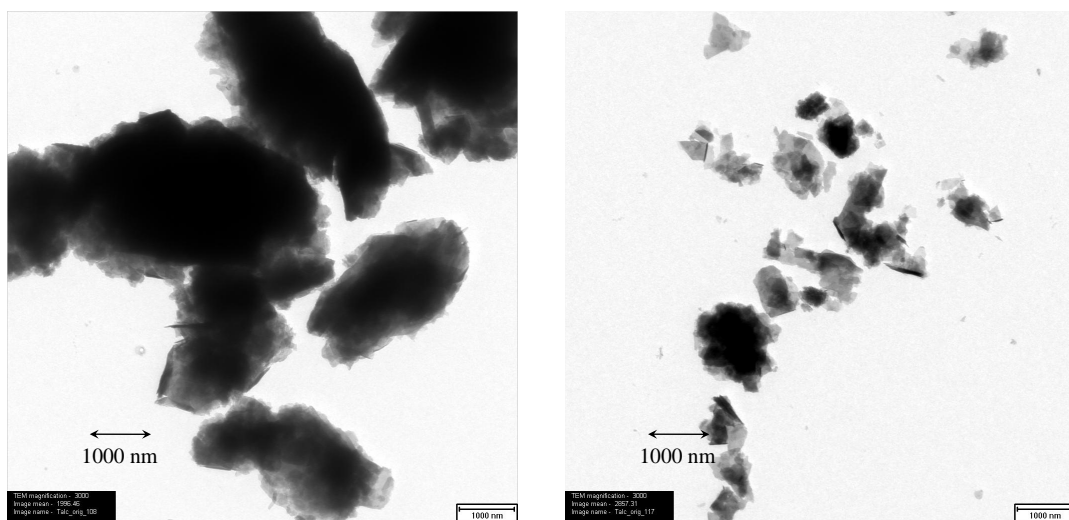


Abbildung 5.8: TEM Aufnahmen von Talk Partikeln; auf $< 1\mu m$ sedimentiert.

[30]) bei 29; 33; 42; 49 und $77\mu m$ Wellenlänge. Damit stimmen die gemessenen Positionen der Banden gut mit denen der Literatur überein.

5.1.4 Talk

Talk weist bei den Spektren der 1:100er Einbettung scharfe und deutlich erkennbare Banden bis $65\mu m$ auf (siehe Abbildung 5.9(a), bei der eine lineare Darstellung gewählt wurde, da das Rauschen ab $40\mu m$ einerseits und die relativ geringe Absorption des Hintergrundes in diesem Gebiet andererseits eine logarithmische Darstellung ungünstig werden lässt). Die Positionen der Banden sind 28,9; 32; 34; 38,7; 43,2; 56,5 und $59,4\mu m$ (siehe auch Tabelle 5.4), wobei aufgrund des Rauschens schwächere Banden nicht mehr zu identifizieren sind. In [20] tauchen diese Banden ebenfalls bei 29; 32; 34; 38; 43; 56 und $59\mu m$ auf. Allerdings kann in dieser Arbeit auch bei ca. $48\mu m$ eine breite und sehr schwache Bande ausgemacht werden, die im dargestellten Spektrum nicht auftaucht. Den Spektren der 1:10er Einbettung (Abbildung 5.9(b)) ist eine weitere Bande zu entnehmen, die sich bei RT bei ca. $98,5\mu m$ befindet und ihre Position beim Absenken der Temperatur auf 10K zu $95,5\mu m$ hin verlagert, zunehmend an Intensität gewinnt und schmaler wird (FWHM

300K	200K	100K	10K	$\kappa_p [cm^2g^{-1}]$ 10K	$\Delta\lambda_p/\lambda_p$ (%) 300/10K
-	-	26,5	26,5	1000	-
28,9	28,9	28,8	28,8	450	0,3
32,0	32,0	31,9	31,9	110	0,3
-	34,2	34,0	34,0	62	-
38,7	38,4	38,4	38,3	140	1,1
43,2	43,2	43,0	42,9	51	0,7
56,5	56,5	56,0	56,0	130	0,9
59,5	59,5	59,0	59,0	150	0,8
98,1	98,0	97,0	95,5	42	3,1

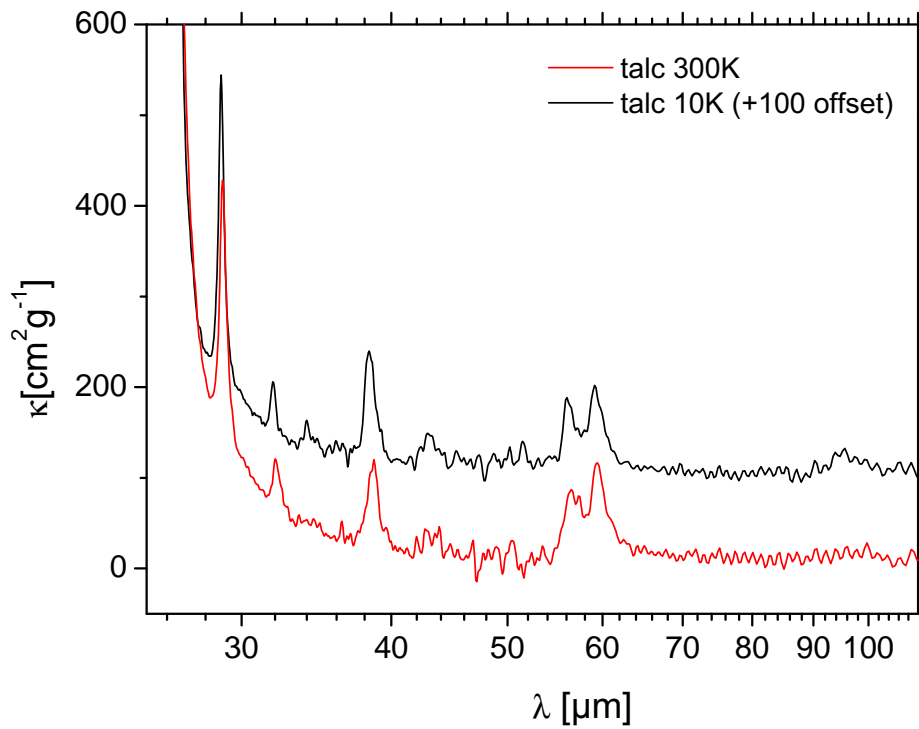
Tabelle 5.4: Auflistung der Bandenpositionen λ_p für Talk und ihrer Änderung in Abhängigkeit von der Temperatur. Die letzte Spalte beinhaltet die relative Änderung der Bandenpositionen bei 10K im Vergleich zu 300K.

von $8 - 9\mu m$ bei RT auf etwa $6\mu m$ bei 10K). Diese Bande konnte im Ansatz auch schon im 10K-Spektrum des Talks der 1:100er Einbettung (Abbildung 5.9(a)) gesehen werden. In den vorhergehenden Arbeiten zu Talk wird diese Bande allerdings nicht erwähnt. Die Doppelbande bei $56,5$ bzw. $59,4\mu m$ hingegen verändert Position und Form so gut wie nicht, ein Verhalten welches im betrachteten Wellenlängenbereich keine andere Bande der untersuchten Mineralien zeigt. Abbildung 5.9 zeigt die Gegenüberstellung aller gemessenen Spektren der Temperaturen 300, 200, 100 und 10K des 1:10er Presslings. Es wird dabei deutlich, dass sich der Gradient des Absorptionsabfalls im dargestellten Wellenlängenbereich mit der Temperatur in keiner Weise ändert, ganz im Gegensatz zu allen anderen Mineralien, die zumindest kleine Änderungen des Gradienten zwischen 50 und $120\mu m$ zeigen (siehe dazu vorhergehende Abschnitte). Auch wird in dieser Darstellung die typische, systematische Formänderung der $100\mu m$ -Bande mit der Temperatur deutlich, welche bei Schwingungsbanden beobachtet werden kann.

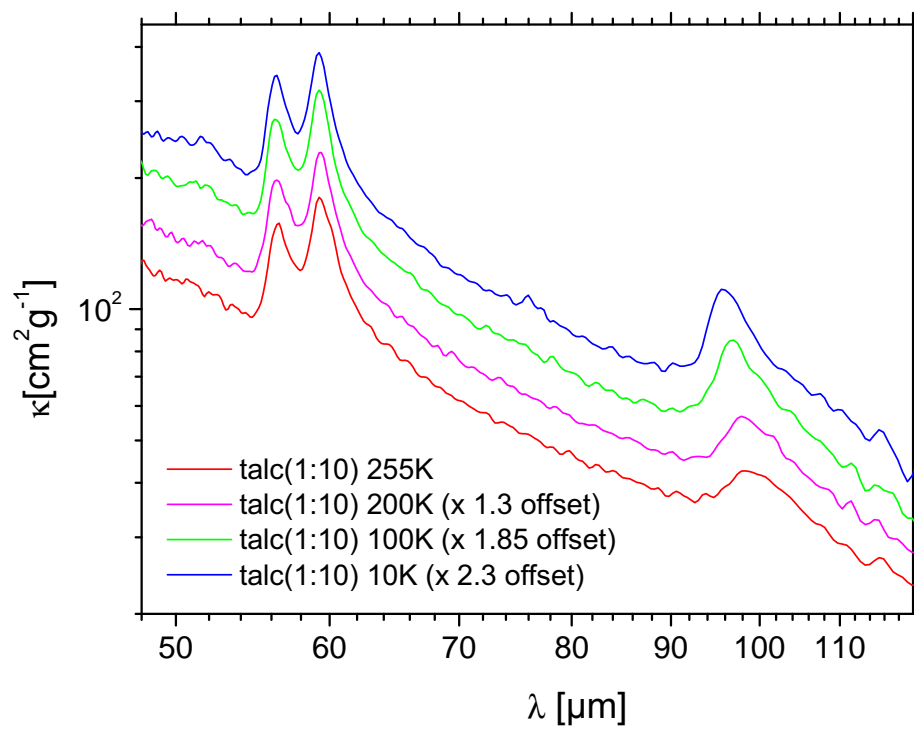
In Tabelle 5.5 sind zum Abschluss die wichtigsten Banden mit ihren Positionen und Halbwertsbreiten für alle untersuchten Phyllosilikate bei 10K angegeben.

Probe	λ_p (μm)	FWHM (μm)	FWHM/ λ_p
Talk	56.0	1.4	0.025
	59.0	1.8	0.031
	95.5	4.5	0.047
Pikrolith	76.0	2.7	0.035
Montmorillonit	103	10.2	0.099
Chamosit	71.5	4.7	0.066
	76.5	3.7	0.048
	89.0	6.6	0.074
	272	17	0.062

Tabelle 5.5: Positionen λ_p und Halbwertsbreiten (FWHM) der stärksten Phyllosilikat-Banden bei 10K.



(a)



(b)

Abbildung 5.9: Spektren von Talk zwischen 25 und 110 μm (a) (1:100er Pressling, unbehandeltes Spektrum) und zwischen 47 und 120 μm (b) (1:10er Pressling, Spektren geglättet).

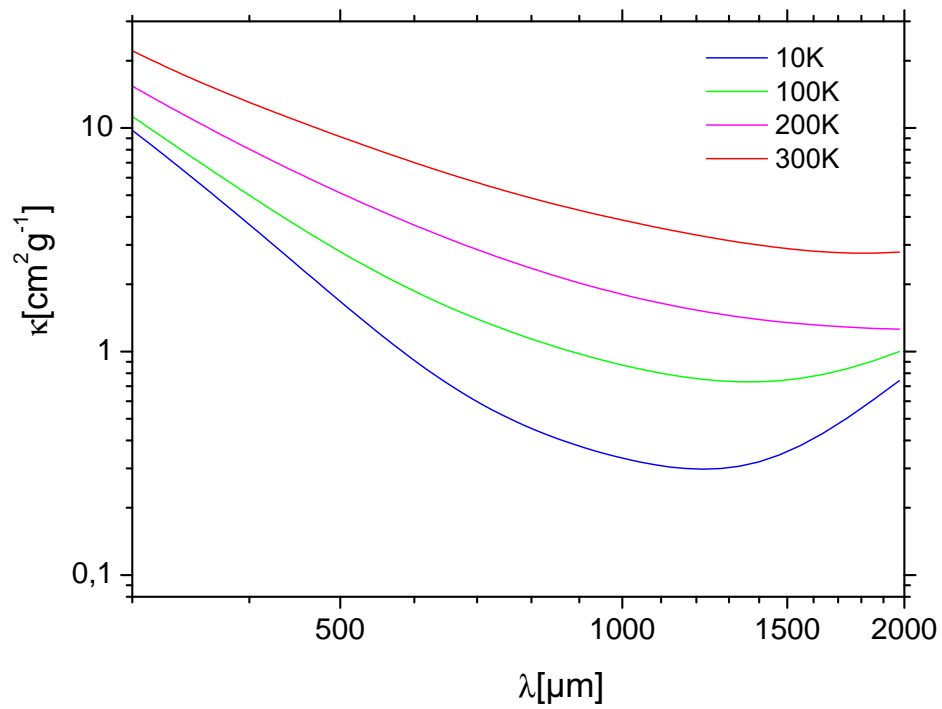
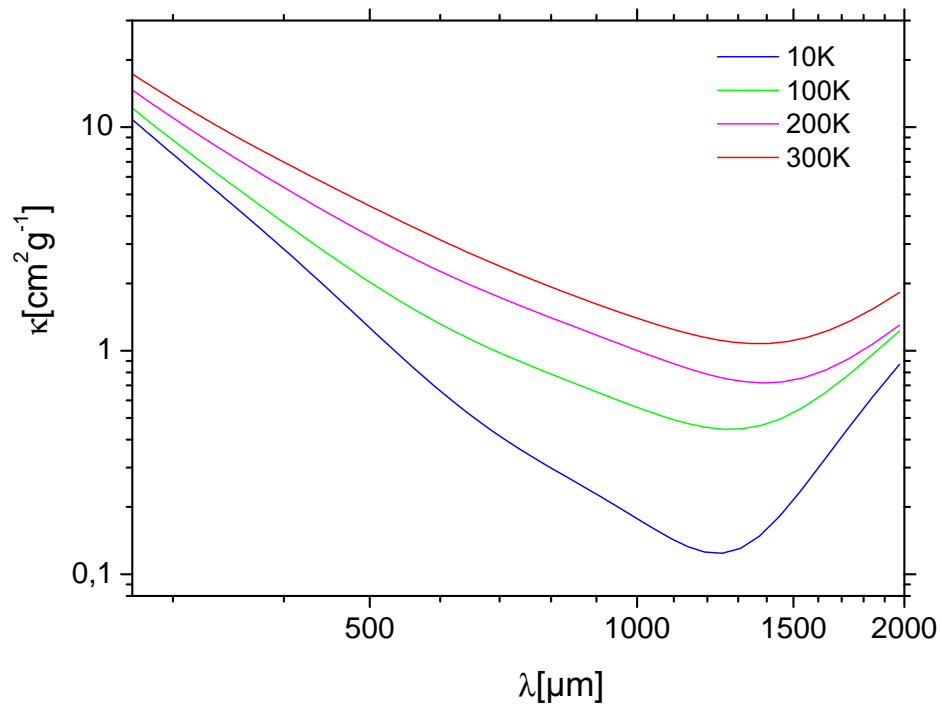
5.2 amorphe Silikate

Die hier dargestellten Spektren zeigen allesamt die aus den Messdaten gewonnenen Fitfunktionen (Siehe Abschnitt 4.3.3.) im Bereich von $250\text{-}2000\mu\text{m}$. Allen Spektren gemeinsam ist ein allgemeiner Abfall der Absorption mit abnehmender Temperatur über den gesamten Wellenlängenbereich hinweg. Da der Abfall der Absorption anders als bei den Phyllosilikaten auch im Zwischentemperaturbereich zum Teil sehr unterschiedlich ausfällt, werden alle Spektren, die für die Proben aufgenommen wurden, gezeigt. Zusätzlich zu den im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Daten werden MgSiO_3 - und $\text{Mg}_{2,4}\text{SiO}_{4,4}$ -Spektren, die 2005 von N. Boudet im Sol/Gel- bzw. Schmelz-Verfahren angefertigt wurden ([8]), als Vergleich (respektive Ergänzung) herangezogen.

5.2.1 Sol/Gel-Magnesium-Silikate

Vergleicht man die Spektren der im Sol/Gel-Prozess dargestellten Proben einzeln miteinander, so ist das bei 10K zwischen 1000 und $1300\mu\text{m}$ liegende Minimum der Absorption besonders auffällig. Dieser scheinbare Einbruch des MAC zieht sich über einen sehr breiten Wellenlängenbereich hinweg (im Schnitt fast $1000\mu\text{m}$) und wird stärker und breiter, je tiefer die Temperatur abfällt, gleichzeitig verschiebt sich das Minimum tendenziell dabei immer zu kleineren Wellenlängen hin. Während bei der $\text{Mg}_{0,7}\text{SiO}_3$ - und der Mg_2SiO_4 -Probe (Abbildung 5.10(a) und 5.11) dieser Abfall erst bei 100 bzw. 200K auftritt, ist er im Spektrum der $\text{Mg}_{1,5}\text{SiO}_{3,5}$ -Probe (Abbildung 5.10(b)) auch schon bei Raumtemperatur vertreten. Das daraus resultierende Absorptionsminimum liegt für die $\text{Mg}_{0,7}$ -Probe bei $1395\mu\text{m}$ mit einem MAC von $0,73\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ (100K) und verschiebt sich beim Erreichen der 10K auf $1220\mu\text{m}$ bei $0,3\text{cm}^2\text{g}^{-1}$. Für die $\text{Mg}_{1,5}$ -Probe findet man bei RT die Position bei $1350\mu\text{m}$ bei einem MAC von $1,08\text{cm}^2\text{g}^{-1}$, die sich für 200K leicht zu längeren Wellenlängen hin verschiebt auf $1387\mu\text{m}$ bei $0,72\text{cm}^2\text{g}^{-1}$, um danach wieder auf $1252\mu\text{m}$ für 100K und $1246\mu\text{m}$ für 10K zu fallen (mit MAC-Werten von $0,45\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ und $0,12\text{cm}^2\text{g}^{-1}$). Für die Mg_2 -Probe sind die Positionen dementsprechend: $1407\mu\text{m}$ bei 300K , $1395\mu\text{m}$ bei 200K und $1118\mu\text{m}$ bei 10K (jeweils bei $1,39\text{cm}^2\text{g}^{-1}$, $0,73\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ und $0,3\text{cm}^2\text{g}^{-1}$).

Bei der direkten Gegenüberstellung der Spektren (Abbildung 5.12) zeigt sich, wie sehr sich die $\text{Mg}_{0,7}$ - und die Mg_2 -Probe in ihrem Absorptionsverhalten ähneln. Sowohl die 300K - (a) als auch die 10K - (b) Spektren dieser beiden Materialien sind nahezu identisch (bis auf die Tatsache, dass in der Mg_2 -Probe der Absorptionseinbruch schon bei 200K beginnt, ergibt eine Gegenüberstellung bei 200 und 100K das selbe Ergebnis). Im Vergleich dazu fällt die $\text{Mg}_{1,5}$ -Probe fast völlig aus dem Rahmen. Der MAC ist durchweg niedriger und abgesehen von dem schon bei 300K erscheinenden Absorptionsminimum ist auch die Form des Spektrums dieser Probe von denen von $\text{Mg}_{0,7}$ und Mg_2 verschieden. Zusätzlich zu den im Rahmen dieser Arbeit spektroskopierten Proben ist eine Fittung mit Gl. (4.2) der Daten von Boudet et al. für MgSiO_3 ([8]) und $\text{Mg}_{2,4}\text{SiO}_{4,4}$ angefertigt und in Abbildung 5.12 als Vergleich und Vervollständigung eingefügt worden (die $\text{Mg}_{2,4}$ -Probe taucht in dem entsprechenden Paper nicht auf, da sie mit einer 1:2,5 Einwaage in PE gepresst wurde und daher im direkten Vergleich der FIR bis sub-mm spektroskopierten Proben nicht aussagekräftig genug ist, sie soll an dieser Stelle nur eine grobe Tendenz der entsprechenden Werte widergeben). Das Spektrum der MgSiO_3 -Probe bei Wellenlängen bis etwa $700\mu\text{m}$ ähnelt in Kurvenform und der Größe des MAC noch stark der $\text{Mg}_{0,7}$ - und der Mg_2 -Probe, jedoch

(a) Mg_{0,7}SiO_{2,7}(b) Mg_{1,5}SiO_{3,5}Abbildung 5.10: Spektren des Mg_{0,7}- und Mg_{1,5}-Presslings bei jeweils 300, 200, 100 und 10K.

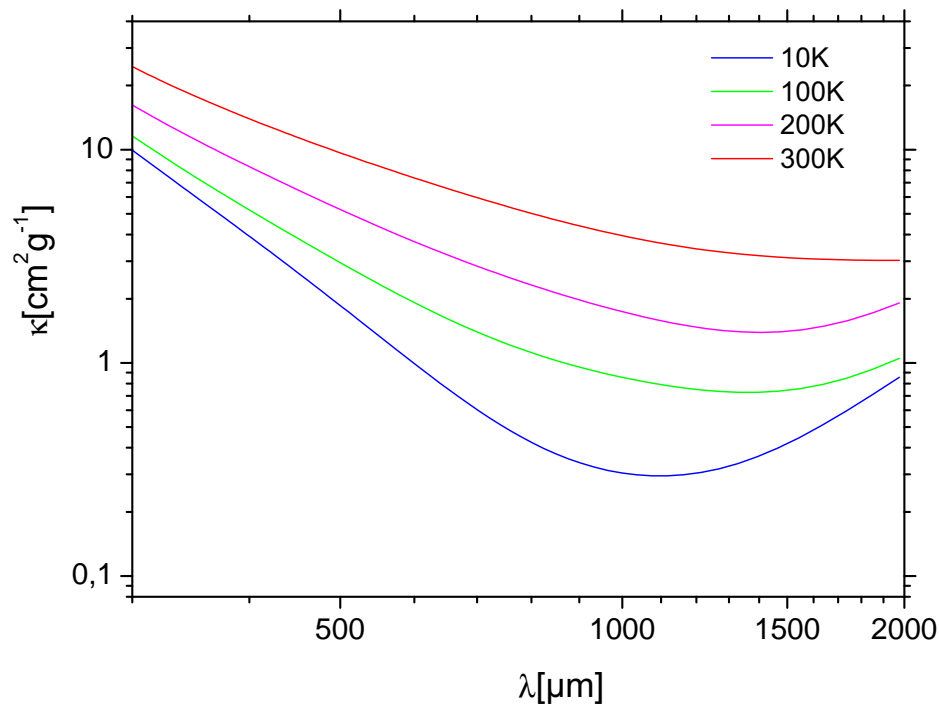
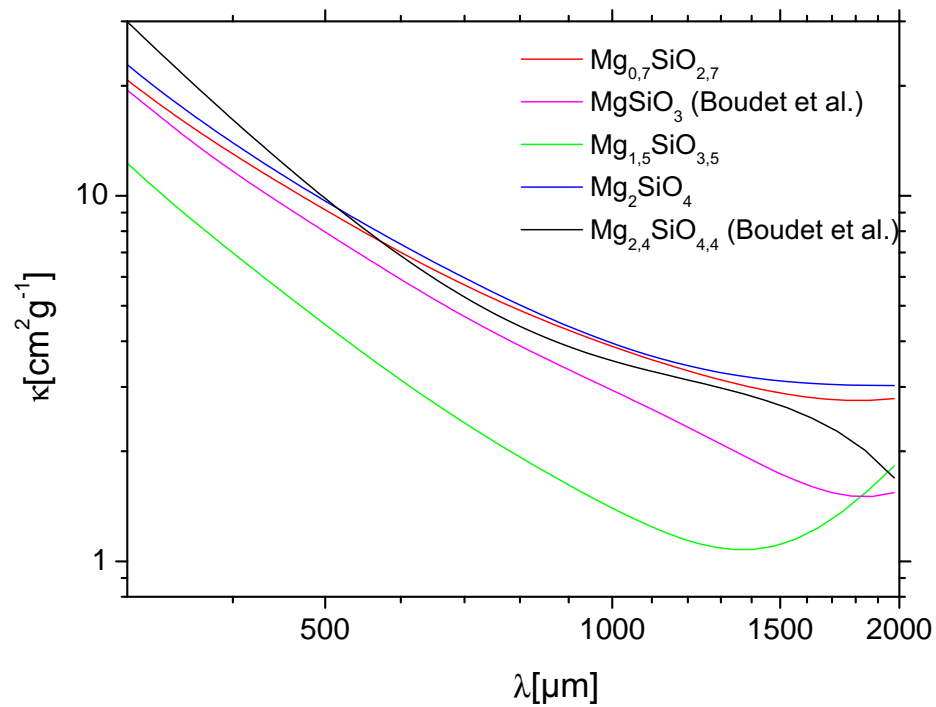


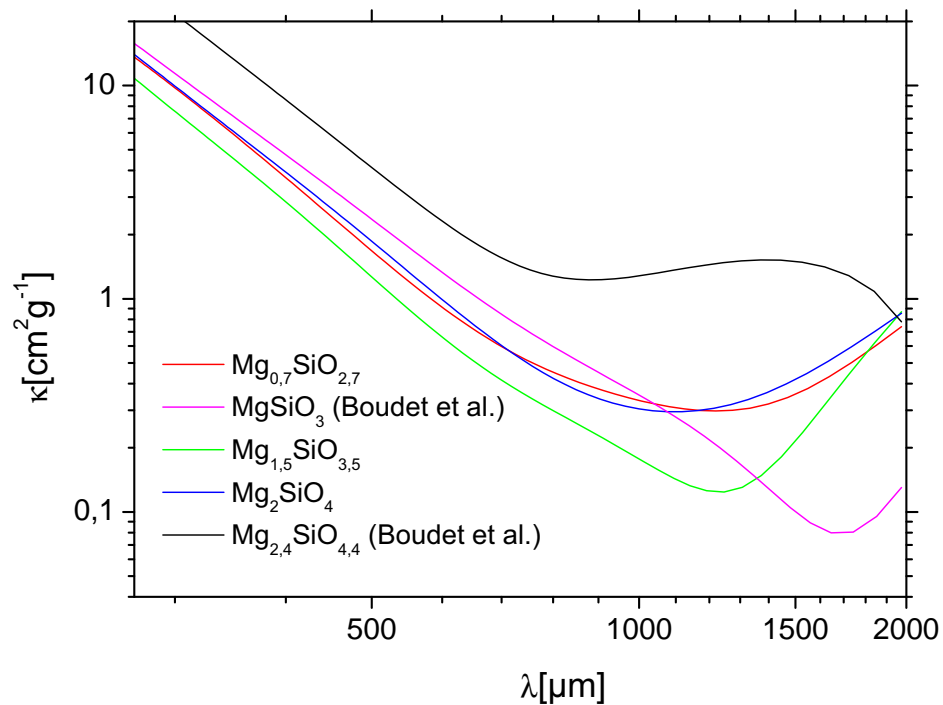
Abbildung 5.11: Spektren von Mg_2SiO_4 bei 300, 200, 100 und 10K.

nimmt zu längeren Wellenlängen hin die Absorption stärker ab, ein Verhalten, welches sowohl bei 300 als auch bei 10K beobachtet werden kann. Die Fittung der Daten legt auch nahe, dass es genau wie bei den schon besprochenen Mg-Proben auch hier eine Art Absorptionsminimum zu geben scheint, welches allerdings sehr stark zu langen Wellenlängen hin verschoben ist (ca. $1850\mu\text{m}$ bei 300K und $1700\mu\text{m}$ bei 10K) und sehr am Rande der zur Fittung verfügbaren Messpunkte liegt, was die Unsicherheit bzgl. des Kurvenverlaufs verstärkt. Der Kurvenverlauf der $\text{Mg}_{2,4}$ -Probe ist ein wenig unsteter als der der anderen Proben, obgleich sich die Größe des MAC bei 300K nur wenig von der der $\text{Mg}_{0,7}$ bzw. der Mg_2 -Probe unterscheidet. Jedoch schneidet die Kurve den Verlauf von $\text{Mg}_{0,7}$ bei ca. $510\mu\text{m}$ und bleibt danach knapp unterhalb davon bis ca. $1500\mu\text{m}$ um dann weiter abzufallen auf ca. $1,7\text{cm}^2\text{g}^{-1}$. Beim Erreichen der 10K nimmt die Absorption nicht so stark ab, wie es bei den anderen Proben der Fall gewesen ist. Tatsächlich stimmt der Wert bei $300\mu\text{m}$ Wellenlänge noch ziemlich genau mit dem der 300K Messung überein (bei beiden ca. $30\text{cm}^2\text{g}^{-1}$). Zudem ist nun auch hier ein Absorptionsminimum bei $877\mu\text{m}$ bei einem MAC von $1,23\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ auszumachen.

Dem Verlauf der Kurven kann man zum Teil ein gewisses Schema zuordnen. Geht man im 300K-Spektrum von $\text{Mg}_{0,7}$ aus, so fällt die Absorption mit zunehmenden Mg-Gehalt der Proben, bis bei $\text{Mg}_{1,5}$ ein Minimum erreicht wird. Danach steigt die Absorption mit zunehmenden Mg-Gehalt wieder an, wobei zwischen Mg_2 und $\text{Mg}_{2,4}$ allerdings nur wenige Unterschiede auszumachen sind. Ein etwas anderes Bild liefert die 10K Gegenüberstellung. Zwar stellt die $\text{Mg}_{1,5}$ -Probe auch hier größtenteils das Absorptionsminimum, jedoch steigt bis $1100\mu\text{m}$, ausgehend von $\text{Mg}_{0,7}$, die Absorption für MgSiO_3 zuerst leicht an. Für länge-



(a)



(b)

Abbildung 5.12: Vergleich der aufgenommenen Sol/Gel-Spektren bei 300K (a) und 10K (b). Zusätzlich dazu werden auch die von N. Boudet aufgenommenen Spektren von im Sol/Gel-Prozess dargestelltem MgSiO_3 und $\text{Mg}_{2,4}\text{SiO}_{4,4}$ gezeigt.

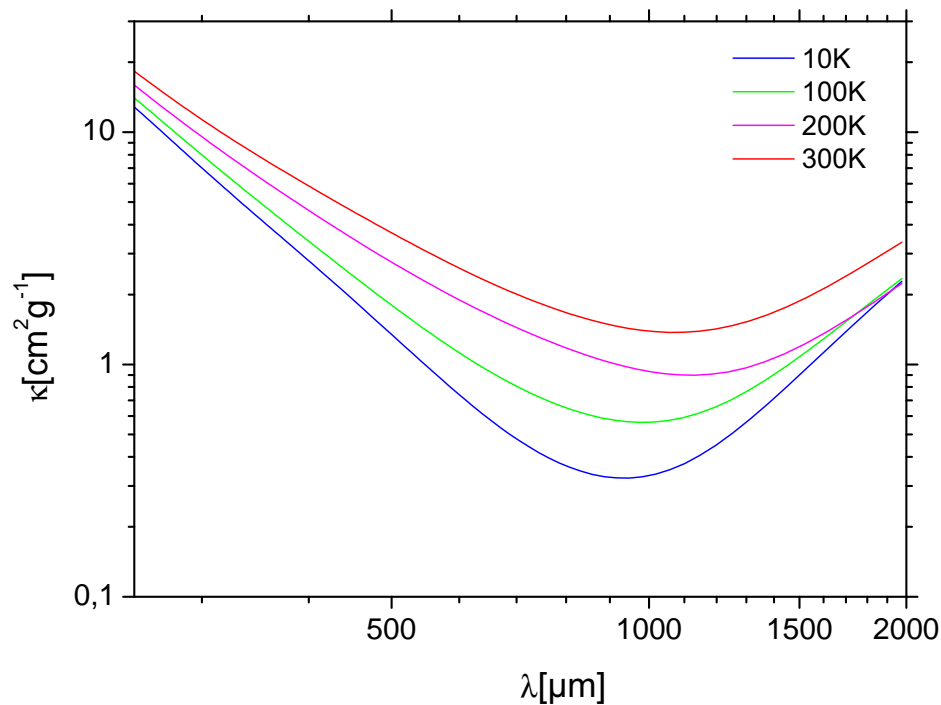


Abbildung 5.13: $\text{Ca}_{0,03}\text{Al}_{0,04}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,43}\text{SiO}_3$ -Spektren bei 300, 200, 100 und 10K.

re Wellenlängen ist die Absorption jedoch durchweg niedriger und übernimmt ab $1350\mu\text{m}$ sogar das Minimum von $\text{Mg}_{1,5}$. Danach ist mit zunehmendem Mg-Gehalt wieder ein Ansteigen der Absorption zu beobachten, diesmal jedoch eindeutiger als im 300K-Spektrum, denn $\text{Mg}_{2,4}$ hebt sich mit seiner Absorption hier deutlich von allen anderen Proben ab.

5.2.2 glasartige Mg-Fe-Silikate

Prinzipiell lassen sich in den Kurvenverläufen der Schmelzen dieselben Tendenzen ausmachen, die schon für die Sol/Gel-Silikate diskutiert wurden. So erkennt man auch in diesen Spektren ein Absorptionsminimum, welches teilweise noch stärker ausgeprägt ist, als in den oben gezeigten und sich auch hier mit sinkender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Auch bewegt sich der Wert des MAC in etwa derselben Größenordnung wie bei den Sol/Gel-Silikaten. Bei genauerer Betrachtung jedoch zeigt sich, dass das angesprochene Minimum der Absorption zu kürzeren Wellenlängen verschoben ist. So ist bei der $\text{Ca}_{0,03}\text{Al}_{0,04}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,43}\text{SiO}_3$ -Probe (Abbildung 5.13) das Minimum für 300K bei $1055\mu\text{m}$ zu finden (bei einem MAC von $1,37\text{cm}^2\text{g}^{-1}$), welches sich (ähnlich dem Minimum bei $\text{Mg}_{1,5}$) bei 200K zuerst auf $1131\mu\text{m}$ und bei 100K wieder zu kürzeren Wellenlängen, nämlich $976\mu\text{m}$, verschiebt (je mit einem MAC von $0,9\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ bzw. $0,56\text{cm}^2\text{g}^{-1}$). Bei 10K schließlich findet man das Minimum bei $948\mu\text{m}$ mit einem MAC von $0,32\text{cm}^2\text{g}^{-1}$. $\text{Ca}_{0,03}\text{Al}_{0,04}\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,43}\text{SiO}_3$ allerdings stellt aufgrund seines Calcium- und Aluminium-Gehalts gewissermaßen eine Ausnahme dar und sollte daher etwas gesondert betrachtet werden.

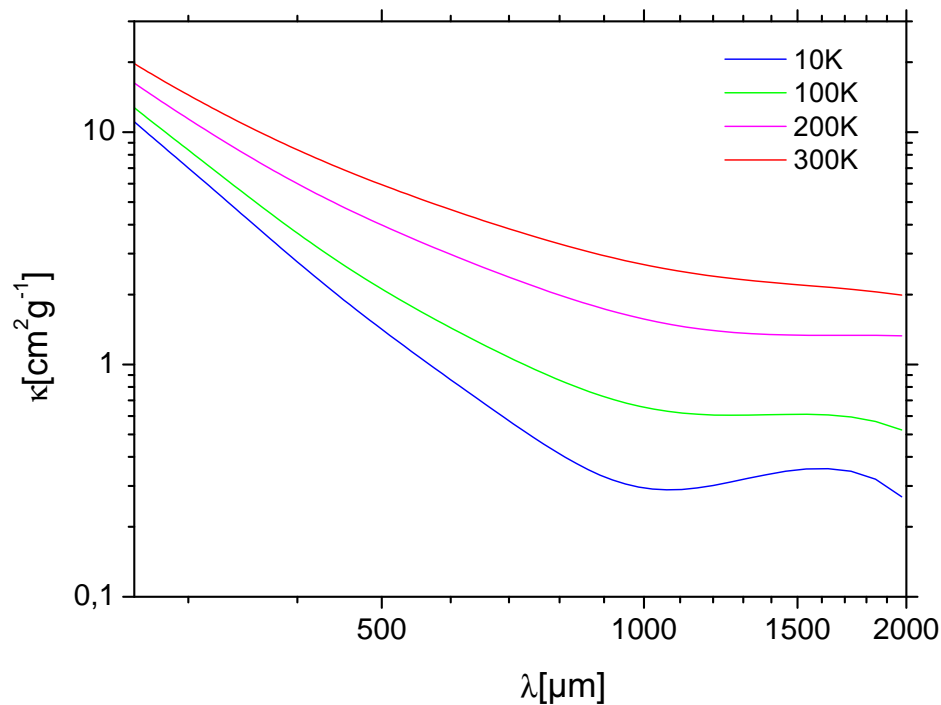
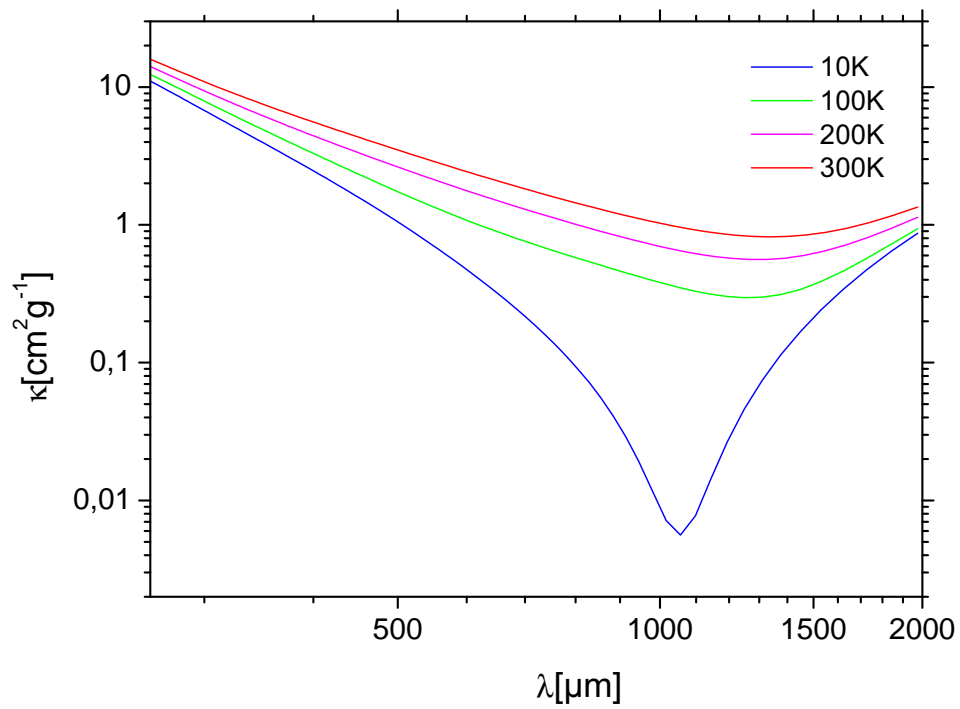
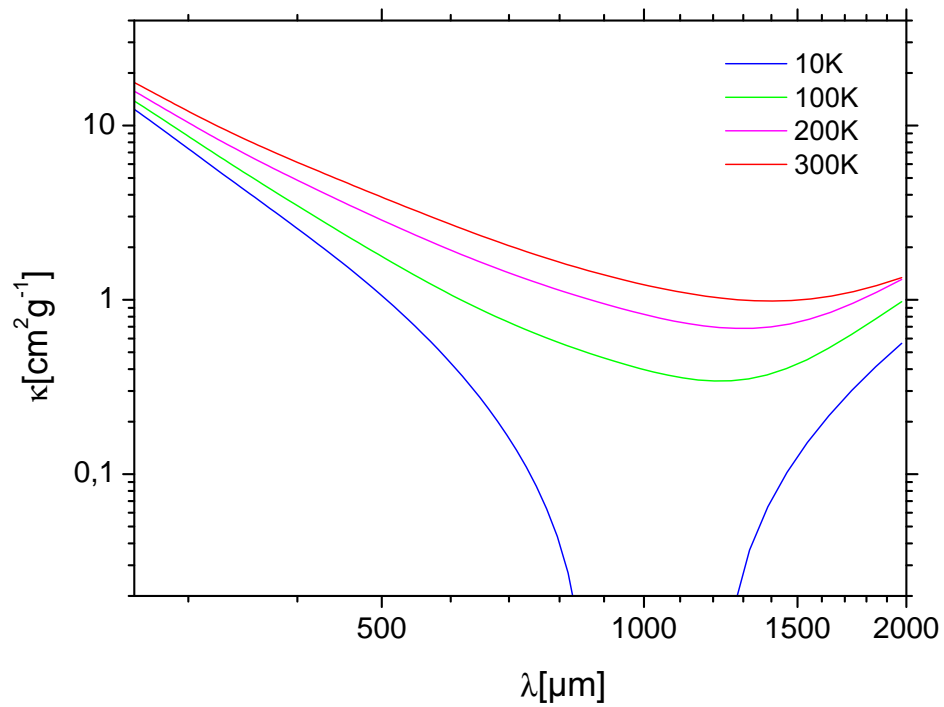
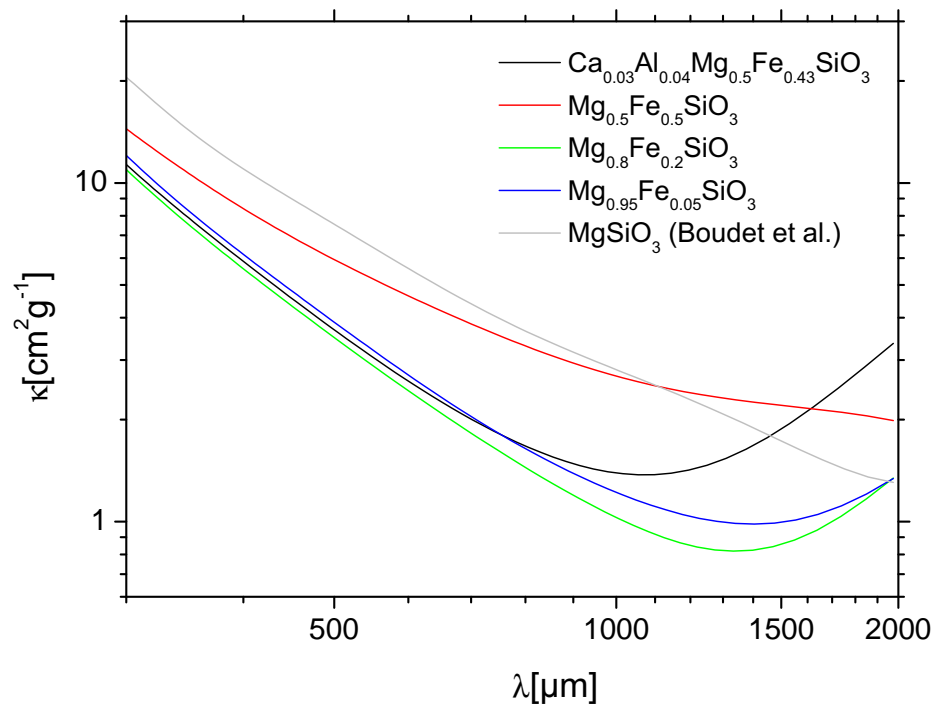


Abbildung 5.14: $\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{SiO}_3$ Spektren bei 300, 200, 100 und 10K.

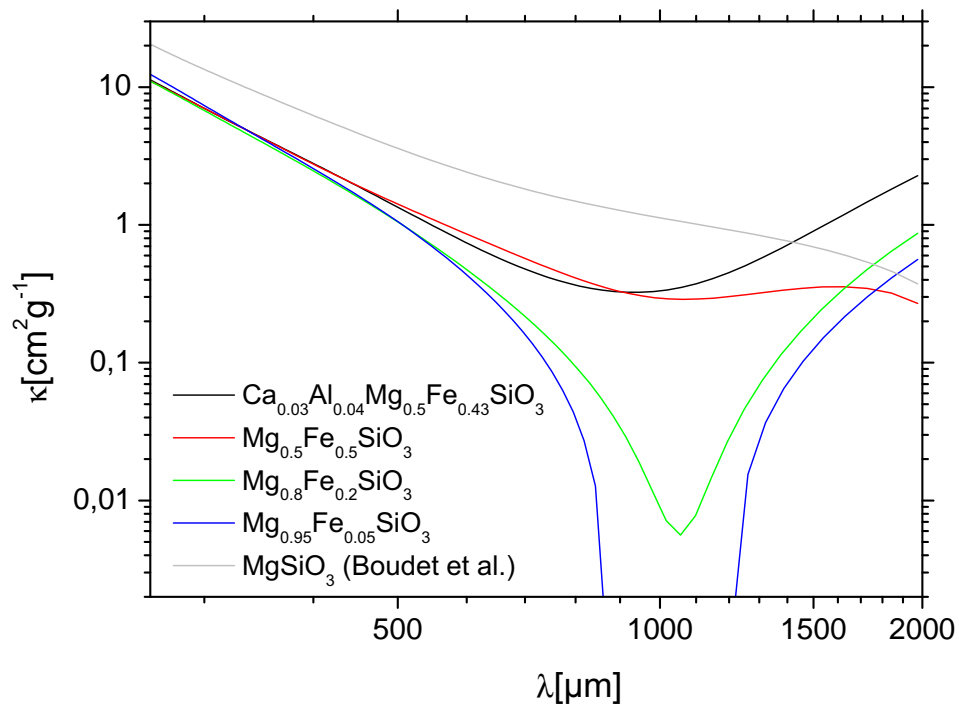
Bei der $\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{SiO}_3$ -Probe (Abbildung 5.14) wird das Absorptionsminimum erst ab einer Temperatur von 100K sichtbar. Dieses liegt bei $1258\mu\text{m}$ mit einem MAC von $0,6\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ und verschiebt sich beim Erreichen der 10K auf $1062\mu\text{m}$ bei $0,29\text{cm}^2\text{g}^{-1}$. Nach dem erneuten Anstieg der Absorption auf $0,61$ bzw. $0,36\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ bei einer Wellenlänge von 1537 bzw. $1625\mu\text{m}$ fällt der MAC abermals wieder ab, so dass die Kurvenform in diesem Gebiet an eine Bande bei eben den Positionen 1537 und $1625\mu\text{m}$ erinnert. Bei den Schmelzen ist dies die einzige Probe, die einen solchen Kurvenverlauf einnimmt, alle anderen zeigen den zu erwartenden generellen Absorptionsabfall und das stetig auftauchende Absorptionsminimum.

Bei $\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SiO}_3$ (Abbildung 5.15(a)) ist das Minimum bereits ab 300K vorhanden und verstärkt sich mit abnehmender Temperatur von $0,82\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ bei RT über $0,56\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ und $0,3\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ bis auf $0,006\text{cm}^2\text{g}^{-1}$ bei 10K. Die Position dieses Minimums verschiebt sich dabei stetig zu kürzeren Wellenlängen hin von $1333\mu\text{m}$ bei 300K angefangen über $1265\mu\text{m}$, $1250\mu\text{m}$ bis auf $1055\mu\text{m}$ bei 10K. In etwa dasselbe Verhalten, nur in verstärkter Form, lässt sich bei $\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{SiO}_3$ beobachten. Auch hier ändert sich die Position des Absorptionsminimums mit abnehmender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen hin. So findet man das Minimum für RT bei $1404\mu\text{m}$ bei einem MAC von $0,98\text{cm}^2\text{g}^{-1}$, für 200 und 100K liegt es bei $1274\mu\text{m}$ ($0,69\text{cm}^2\text{g}^{-1}$) und $1204\mu\text{m}$ ($0,34\text{cm}^2\text{g}^{-1}$). Bei 10K jedoch wird ein Zustand erreicht, der die Absorption für einen gewissen Wellenlängenbereich (von ca. $897\mu\text{m}$ bis $1207\mu\text{m}$) unter Null sinken lässt (mit einem Minimalwert bei $1029\mu\text{m}$). Für diesen, im Regelfall unmöglichen, Umstand kommen mehrere Erklärungen in Betracht. So kann die im Pellet konzentrierte Menge an amorphem Material größer sein als vermutet,

(a) Mg_{0,8}Fe_{0,2}SiO₃(b) Mg_{0,95}Fe_{0,05}SiO₃Abbildung 5.15: Spektren der Mg_{0,8}- und Mg_{0,95}-Presslinge bei jeweils 300, 200, 100 und 10K.



(a)



(b)

Abbildung 5.16: Vergleich der aufgenommenen Spektren für die Schmelzen bei 300K (a) und 10K (b). Zusätzlich dazu werden auch von N. Boudet et al. aufgenommene Spektren einer reinen MgSiO_3 -Schmelze gezeigt.

was den Reflexionswert erhöhen und die Absorption wieder steigen ließe, jedoch ist dies ein recht unwahrscheinlicher Fall. Viel wahrscheinlicher wäre ein prinzipieller Fehler im angewandten Modell. So könnte die Bruggemann-Regel an sich nicht unumschränkt auf die aus der Schmelze gezogenen Silikate anzuwenden sein, denn auch die $\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SiO}_3$ -Probe zeigt für 10K ein im Vergleich sehr niedriges Minimum an. Denkbar sind aber auch zu hohe Werte der aus den Reflexionsmessungen bestimmten Dielektrizitätskonstanten, die den Korrekturwert zu niedrig werden lassen.

Beim Vergleich der Spektren bei 300K und 10K (Abbildung 5.16(a) und (b)) bis zu einer Wellenlänge von ca. $400\mu\text{m}$ fällt auf, dass alle Proben (bis auf die von N. Boudet et al. (2005)) den gleichen spektralen Verlauf und den gleichen MAC aufweisen. Dies ist auch schon im 300K -Spektrum zu erkennen, allerdings fällt hier auch die $\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{SiO}_3$ -Probe aus dem Rahmen, dafür gleichen sich hier die übrigen drei Spektren bis zu einer Wellenlänge von knapp $600\mu\text{m}$. Die direkte Gegenüberstellung der Spektren zeigt auch bei den Schmelzen eine gewisse Tendenz mit zunehmenden Mg-Gehalt, bei gleichzeitiger Abnahme des Fe-Gehalts, auf. So liegt der MAC der mit einem MgO zu FeO Verhältnis von 1:1 ($\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{SiO}_3$) erzeugten Schmelze stets höher als der der anderen reinen Mg-Fe-Silikate. Steigt das Verhältnis, so sinkt auch die Absorption, obwohl im 300K -Spektrum die $\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SiO}_3$ -Probe ein wenig mehr Absorption zeigt als die $\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{SiO}_3$ -Probe, was allerdings durchaus auch mit einer im Vergleich zu $\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{SiO}_3$ zu hohen Dielektrizitätszahl erklärt werden könnte. Im Übergang zur eisenfreien Schmelze (Daten aus [8]) steigt die Absorption wiederum schlagartig an, auch ist ein Absorptionsminimum hier nicht mehr auszumachen, jedoch lässt sich im 10K -Fit ein ähnlicher, auf eine leichte Maximierung des MAC hindeutender Verlauf wie bei $\text{Mg}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{SiO}_3$ erkennen.

5.2.3 Diskussion der Ergebnisse

Betrachtet man alle Spektren der amorphen Silikate, so fallen insbesondere die Ähnlichkeiten im Verlauf der Kurven auf. So fällt der MAC bei allen Spektren im betrachteten Wellenlängenbereich durchweg mit sinkender Temperatur, wie auch schon in den vorangegangenen Arbeiten zu diesen Thema dokumentiert ([8],[36]). In den Theorien der Absorption amorpher Materialien (siehe dazu Abschnitt 3.6.3 und 3.6.4) kann dieses Verhalten auf den Einfluss von Relaxationsprozessen von Zwei-Niveau-Systemen innerhalb des amorphen Körpers zurückgeführt werden (TLS), die zum Teil stark von der Temperatur abhängig sind [37]. Für die Relaxationsprozesse, wie sie unter Abschnitt 3.6.3 besprochen wurden, trägt allein schon die Zeitkonstante τ , die in den Berechnungen stets mit eingeht, eine erhebliche Temperaturabhängigkeit. Für die Relaxation der TLS errechnet sie sich zu:

$$\tau = \tau_0 e^{V/k_B T}, \quad (5.1)$$

mit $\tau_0 \approx 10^{-13}\text{s}$ [37] und V als Höhe der Energie-Barriere zwischen den beiden Gleichgewichtslagen des Zwei-Niveau-Systems. Hinzu kommen meist noch Abhängigkeiten in den Faktoren des Absorptionskoeffizienten. Ein weiteres wichtiges Merkmal aller Spektren ist das schon mehrfach angesprochene Absorptionsminimum zwischen 900 und $1400\mu\text{m}$. Dieses Minimum verschiebt sich mit sinkender Temperatur zu kürzeren Wellenlängen und deutet in seinem Verhalten stark auf ein darauf folgendes Maximum durch eine Art Absorptionsbande hin. Dieser Bereich verstärkter Absorption muss dabei extrem breit sein, da sich allein schon der Anstieg vom Minimum aus auf zum Teil $1000\mu\text{m}$ erstreckt. In den Theorien zur Absorption amorpher Stoffe liefert der Prozess des resonanten Tunnelns, innerhalb des TLS-Modells, zumindest einen möglichen Ansatz dieses Phänomen zu erklären.

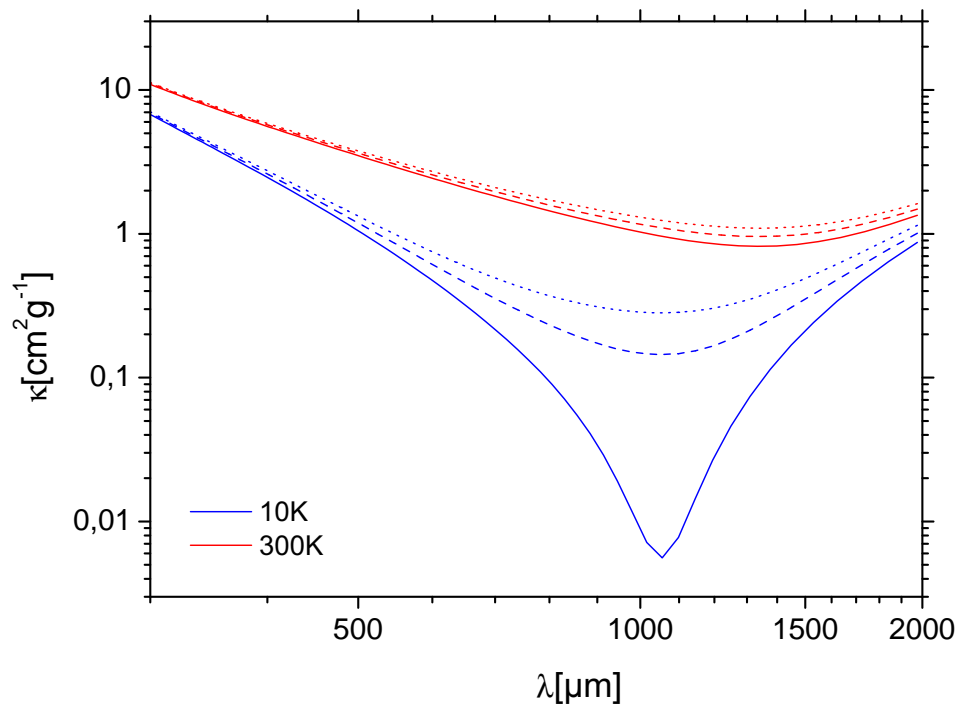
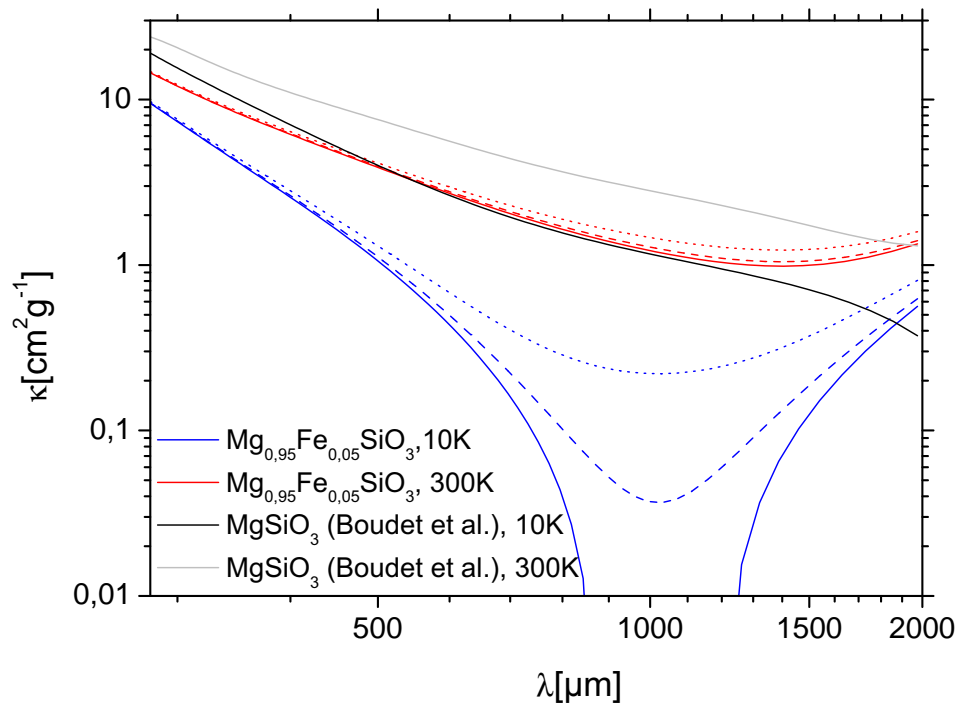
(a) $\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SiO}_3$ (b) $\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{SiO}_3$

Abbildung 5.17: Spektren der $\text{Mg}_{0,8}$ - und $\text{Mg}_{0,95}$ -Presslinge bei 300 und 10K und verschiedenen $\bar{\epsilon}$ -Werten zur Berechnung der Reflexion. Die durchgezogene Linie entspricht einem $\bar{\epsilon}$ von 4,149 für $\text{Mg}_{0,8}$ bzw. 4,198 für $\text{Mg}_{0,95}$, gestrichelt steht für $\bar{\epsilon} = 3,7$ bzw. 4,0, punktiert für $\bar{\epsilon} = 3,3$ bzw. 3,4. In (b) sind zusätzlich noch die Daten von MgSiO_3 (Boudet et al.) eingezeichnet.

Das resonante Tunneln tritt bei solchen Zwei-Niveau-Systemen auf, deren Energiedifferenz genau der Energie des eingestrahlt Lichts entspricht. Der Absorptionskoeffizient hängt dabei stark von der optischen Zustandsdichte ab, die wiederum, das haben Messungen ergeben, ab einer gewissen Wellenlänge zu höheren Energien hin stark auf Null abfällt. Dies bewirkt ein Maximum im Absorptionskoeffizienten in der Nähe dieser kritischen Wellenlänge. Spektroskopische Messungen haben diese Wellenlänge bei verschiedenen Materialien (amorphes Wassereis, SiO_2 - und Germanium-Gläser) zwischen 500 und $2000\mu\text{m}$ eingeordnet [37], was im vorliegenden Fall aber bei zu kurzen Wellenlängen liegt. Zudem dominiert dieser Prozess lediglich bei Temperaturen von unter 10K , zuvor bestimmt vor allem die Sprung-Relaxation die Absorption in diesem Wellenlängenbereich (an dieser Stelle muss gesagt sein, dass dieses Modell bisher allerdings nur für den Grundzustand berechnet wurde, Kalkulationen der ersten angeregten Zustände könnten hingegen weiteres Licht auf die Absorptionsvorgänge in amorphen Medien werfen und durchaus Erklärungen für die Beobachtungen liefern). Außer dem Prozess des resonanten Tunnelns zeigt kein weiteres Modell die Ausbildung eines Maximums. Daher bleibt auch die Frage, inwieweit Mechanismen innerhalb der amorphen Materialien oder des Pellets für dieses Phänomen in Frage kommen oder ob es nicht auch einfach eine Folge der Spektren-Berechnung des FTIR-Spektrometers ist. Es ist zu beobachten, dass beim Herabsenken der Temperatur auch der Anstieg im Bereich von 300 bis $500\mu\text{m}$ bei allen Spektren stark abfällt. Während man bei RT, bei Annäherung mit einer Potenzfunktion, noch einen Exponenten von ca. $1,7$ bei Mg_2SiO_4 (Sol/Gel) bis $2,3$ bei $\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SiO}_3$ (Schmelze) findet, sind es beim Erreichen der 10K schon $3,3$ bzw. $3,5$ (alle anderen Stoffe liegen mit ihren Werten im Zwischenbereich). Einen ähnlich starken Abfall findet man auch in den Spektren von Boudet et al., obgleich hier nur ein Teil der Spektren auf ein Minimum und ein darauf folgendes Maximum hindeutet.

Ebenso auffallend bei den 10K -Spektren der Schmelzen ist, dass sie im Minimum einen teilweise ins Negative gehenden MAC besitzen, was nicht der Realität entsprechen kann. Als Erklärung hierfür kommen sehr wahrscheinlich zu hohe effektive Dielektrizitätskonstanten für die Pellets in Betracht, die in Abschnitt 4.4.3 für die Abschätzung der Reflexionsverluste benutzt wurden. In Abbildung 5.17 sind die Veränderungen der Spektren von $\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SiO}_3$ und $\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{SiO}_3$ bei 300 und 10K ersichtlich, die sich beim Absenken der effektiven Dielektrizitätszahl von $4,149$ (für $\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{SiO}_3$) und $4,198$ für ($\text{Mg}_{0,95}\text{Fe}_{0,05}\text{SiO}_3$) auf $3,7$ und $3,3$ für $\text{Mg}_{0,8}$ und $4,0$ und $3,4$ für $\text{Mg}_{0,95}$ ergeben¹. Es wird deutlich, dass dadurch der Wert des MAC auf, im Vergleich zu den übrigen Spektren, normale Werte angehoben wird und der Realität damit schon eher entspricht.

Zusätzlich sind in Abbildung 5.17(b) noch die Spektren von MgSiO_3 bei 300 und 10K der Messungen von Boudet et al. eingezeichnet, die verdeutlichen, dass, trotz einer Korrektur der Dielektrizitätszahl, der MAC der spektroskopierten Gläser viel niedriger liegt als der des MgSiO_3 . Zwar kann man einen Einfluss des Eisens (selbst in geringen Mengen und auch in dem Maße) auf die Absorption nicht ausschließen, zumal nicht geklärt werden kann wie Eisen-Atome in das Netzwerk des Glases eingebaut werden, geschweige denn wie sie dort wirken, jedoch können auch schon kleinste Kristallisationsspuren die gesamte Absorption im FIR so weit abfallen lassen wie sie im Vergleich zu MgSiO_3 erscheint (dies könnte auch bei dem im Sol/Gel-Prozess dargestellten $\text{Mg}_{1,5}\text{SiO}_{3,5}$ der Fall gewesen sein, da seine Absorption, verglichen mit den anderen Sol/Gel-Silikaten generell tiefer liegt).

¹Ausgehend von Dielektrizitätszahlen der soliden Körper der Größe $\epsilon = 6$ und 5 . Dies sind willkürlich festgelegte Werte die lediglich der Veranschaulichung der Wirkung niedrigerer effektiver Dielektrizitätszahlen dienen.

5.3 astrophysikalische Diskussion

5.3.1 Probleme der Transmissionsspektroskopie

Ein wesentliches Kriterium aller spektroskopischen Untersuchungen im Labor ist die Übertragbarkeit auf reelle Beobachtungen. Dies gilt speziell für die Astrophysik, die insbesondere auf Beobachtungen nicht beeinflussbarer Vorgänge angewiesen ist. Will man also solche Vorgänge im Labor simulieren, muss man die Bedingungen unter denen sie ablaufen, im Labor herstellen, was nicht immer möglich ist. In der hier vorgestellten Methode der Transmissionsspektroskopie versucht man in einer Matrix eingebettetes Material zu spektroskopieren. Dabei beeinflusst das Matrixmaterial bekanntermaßen die Absorptionseigenschaften des zu untersuchenden Stoffes, was weitergehend auch das Spektrum verfälscht. In Abschnitt 3.5 ist auf diese Beeinflussung kurz eingegangen worden, derer man sich zum Teil mit der Effektiv-Medien-Theorie zu entledigen versucht. Die vorgestellten Modelle dieser Theorie (Maxwell-garnet, Bruggemann) gelten allerdings nicht unumschränkt und können auch nie genaue Werte für die tatsächlichen Vorgänge liefern, da sie auf die Wahl bestimmter freier Parameter angewiesen sind. Tatsächlich half das Bruggemann-Modell in Abschnitt 4.3.3. den Einfluss der Reflexion auf die Intensität der transmittierten Strahlung zu berechnen, was aufgrund des relativ konstanten Wertes der Brechzahl in diesem Wellenlängenbereich ein vergleichsweise einfaches Unterfangen war. Bandenpositionen allerdings werden maßgeblich durch das Umgebungsmaterial beeinflusst. Dies zeigen Experimente von Tamanai et al. (2006), bei denen die Proben nicht mehr in ein festes Medium eingebettet sind sondern sich in einem geschlossenen Raum mit Stickstoff-Gas befinden (Aerosol-Verfahren) und dort spektroskopiert werden. Kalkulationen mit der CDE-Methode haben in früheren Veröffentlichungen allerdings auch schon auf diese Tatsache hingewiesen (Fabian et al. (2001)). So tendieren die Bandenpositionen zu längeren Wellenlängen hin, je größer die Dielektrizitätskonstante des die entsprechende Probe umgebenden Mediums ist ([49], [16]). Das allerdings bei den Experimenten nicht auf solche Aerosol-Verfahren bei der Spektroskopie zurückgegriffen wurde, liegt in der Schwierigkeit damit temperaturabhängige Messungen zu vollführen. Zudem können mit diesem Verfahren keine quantitativen Aussagen über die Messergebnisse (MAC, Säulendichte, etc.) getroffen werden, zumal auch noch nicht die optischen Dichten für Messungen im FIR- bis sub-mm-Wellenlängenbereich erreicht werden.

Ein weiterer Aspekt, der Beachtung erfordert, betrifft den Einfluss der Partikelform auf das Spektrum (siehe dazu auch [6] [49] und [16]). In Abschnitt 3.3. ist zur Lyddane-Sachs-Teller-Relation kurz auf negative ε' -Werte und ihr Bezug zu den Gitterschwingungen eingegangen worden. Diese Negativwerte für die Dielektrizitätskonstante werden häufig von sehr starken Polarisierungen hervorgerufen und führen, abhängig von der Form, bei kleinen Partikeln zur Verschiebung der entsprechenden Banden. Aus Abschnitt 3.4. gilt für die Polarisierbarkeit α kleiner, kugelförmiger Partikel

$$\alpha \approx \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m},$$

was auf eine Resonanzstelle (Fröhlich-Mode) bei

$$\varepsilon' = -2\varepsilon_m \quad (5.2)$$

deutet, wenn das umgebende Medium im betrachteten Frequenzbereich nichtabsorbierend ist (siehe dazu Abbildung 5.18). Für Ellipsoide folgt sogar eine gleichzeitige Aufspaltung in

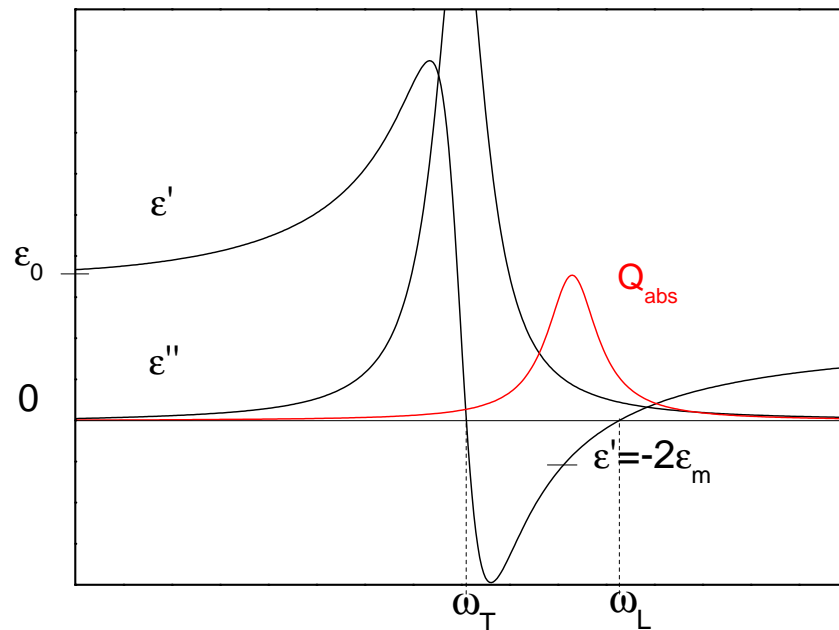


Abbildung 5.18: Der Realteil der Dielektrizitätskonstante kann für starke Polarisierungen negativ werden. Die Folge sind Resonanzstellen, beispielsweise bei $\epsilon' = -2\epsilon_m$ für kugelförmige Partikel (zugehöriger Absorptionseffizienz in rot eingezeichnet). Die Frequenz, bei der ϵ' , von niedrigen Frequenzen kommend, negativ wird, entspricht einer transversalen Schwingung der Oszillatoren (ω_T); die, bei der ϵ' wieder positiv wird, einer longitudinalen (ω_L).

drei Banden, für würfelförmige Teilchen gar eine in sechs ([6]). Bei einer Verteilung verschiedener Formen erhält man schließlich eine über den kompletten Negativbereich erstreckte, breite Bande². Auch spielt hierbei das umgebende Medium wieder eine Rolle, denn nach Gleichung (5.1) verschiebt sich die Resonanzstelle bei größeren ϵ_m zu noch kleineren ϵ' und damit auch zu längeren Wellenlängen. Das gesamte Phänomen ist im FIR zwar nicht so stark ausgeprägt, da die Absorption in diesem Bereich generell abnimmt, jedoch betrifft es die IR-Spektroskopie im Allgemeinen und stellt diese vor Problemen.

Ein weiteres noch nicht erwähntes Dilemma bezieht sich auf die Agglomeration der Partikel innerhalb des Pellets, die nur schwer zu quantifizieren ist. Als Aerosol fallen zu stark agglomerierte Partikel als Bodensatz schnell aus, während sie im Pellet durchweg vorhanden sein und auch die Spektren beeinflussen können [49]. Insbesondere bei hoch konzentrierten Einbettungen, wie bei den Pellets der amorphen Silikate, spielt die Agglomeration eine große Rolle, da es sehr wahrscheinlich ist, dass sich die Partikel in den Pellets bei Wechselwirkung mit Strahlung gegenseitig beeinflussen. In den Staubscheiben um Sterne und im ISM ist dies aufgrund der im Vergleich dazu sehr viel niedrigeren Dichten nahezu ausgeschlossen.

²Diese Folgerungen gelten bei Resonanzstellen für Dielektrika, bei Metallen ist der Einfluss der Partikelform sogar noch größer, da ϵ' bis zur Plasmafrequenz (meist im fern-ultravioletten Bereich) negativ ist.

5.3.2 Vergleich der Resultate mit Spektren protoplanetarer Scheiben

In ihrem Paper aus dem Jahre 1999 präsentierten K. Malfait et al. ([33]) ISO-SWS- und -LWS-Spektren des jungen Sterns **HD 142527**, bei dem durch das Vorhandensein einer kalten und einer warmen Komponente im Spektrum auf eine zweigeteilte protoplanetare Staubscheibe geschlossen werden kann. Mit Hilfe eines Modellfits wurde dabei die kalte Staubkomponente, deren Temperatur auf $30 - 60\text{K}$ geschätzt wird, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht. Malfait et al. schlossen daraus, dass sich das FIR-Spektrum aus Beiträgen von kristallisierten Wassereis, nicht näher spezifizierten kalten Silikaten und insbesondere Montmorillonit zusammensetzt, welcher die beobachtete breite Schulter im Bereich von $90 - 130\mu\text{m}$ Wellenlänge erklären könnte (siehe Abbildung 5.19).

Im Zuge der bei den hier vorgestellten Messungen erhaltenen Spektren von Montmorillonit kann diese Behauptung allerdings nicht weiter unterstützt werden. Wie Abbildung 5.19 deutlich macht, ist die Montmorillonit-Bande bei $100\mu\text{m}$ zu schmal, um die Schulter in dieser Region erklären zu können. Auch die anderen in diesem Wellenlängenbereich gemessenen Phyllosilikate kommen als Bestandteile der kalten Staubkomponente nicht in Betracht, da ihre Banden im beobachteten Spektrum nicht vorhanden sind. Da auch bei den anderen Verbindungen bisher keine Bande mit der beobachteten Breite gefunden wurde, kann sie bislang keinem Material zugeordnet werden. Sie ist aber so breit, dass im Prinzip sogar ein Material mit einer strukturlosen (grauen) Emissivität zur Erklärung genügen würde, wenn es eine enge Temperatur-Verteilung um 38K aufwiese (siehe Abbildung 5.19). Die zusätzlich auftauchenden Strukturen im Spektrum sind dem kristallinen Wassereis (schmale, intensive Bande bei $42\mu\text{m}$; breite, intensive Bande bei $62\mu\text{m}$) und noch nicht weiter bekannten anderen Stoffen zuzuordnen.

HD142527 gehört dabei zu den Herbig Ae/Be-Sternen, die in ihren Spektren sowohl warmen als auch kalten Staub in der Scheibe zeigen, so wie auch die Spektren von HD100546, Elias 1 und AB Aurigae (um nur einige Beispiele zu nennen), die allerdings auch keine auf Phyllosilikate deutenden Banden besitzen oder im entsprechenden Wellenlängenbereich noch nicht spektroskopiert wurden (wie bei Elias 1, hier existieren nur einige photometrische Daten [47]). Der Bereich maximaler Emission der kalten Staubkomponente in den Spektren liegt dabei zwischen 20 und $60\mu\text{m}$. Von diesen Stern-Spektren zeigt besonders HD100546 deutliche Ähnlichkeiten zu HD142527 auf. Insbesondere ist eine ähnliche bei $100\mu\text{m}$ auftauchende Schulter bei HD100546 bei etwa $55\mu\text{m}$ zu finden, was die oben genannte Annahme, ein Material mit einer strukturlosen Emissivität (grauer Staub) sei für die Ausbildung einer solchen Schulter verantwortlich, unterstützt.

Ein etwas anderes Verhalten zeigt das ISO-Spektrum von **HD 104237**. Es hat im Vergleich zu HD142527 einen konstanteren Verlauf und um zwei Größenordnungen niedrigere Flussdichten im Bereich von $40 - 200\mu\text{m}$. Dadurch ist auch das Signal- zu Rauschverhältnis viel schlechter als bei HD 142527, so dass nur der Bereich von $80 - 160\mu\text{m}$ angemessen diskutiert werden kann. An diesem Spektrum bemerkenswert jedoch sind in erster Linie die schmalen Banden bei 92 und $101\mu\text{m}$, die zwar sehr schwach sind, aber nicht Teil des Rauschens zu sein scheinen. Die Bande bei $101\mu\text{m}$ könnte demnach durchaus auch auf vorhandenen Montmorillonit im Staub hindeuten (dies ist nach den Spektren aus [47] auch nicht ausgeschlossen, denn der Stern zeigt im Bereich von $30\mu\text{m}$ genau wie Montmorillonit eine breite und relativ intensive Bande).

Viele ISO-LWS-Spektren zeigen aufgrund der unzureichenden Empfindlichkeit ein zu starkes Rauschen und können daher nicht für weitergehende FIR-Auswertungen benutzt wer-

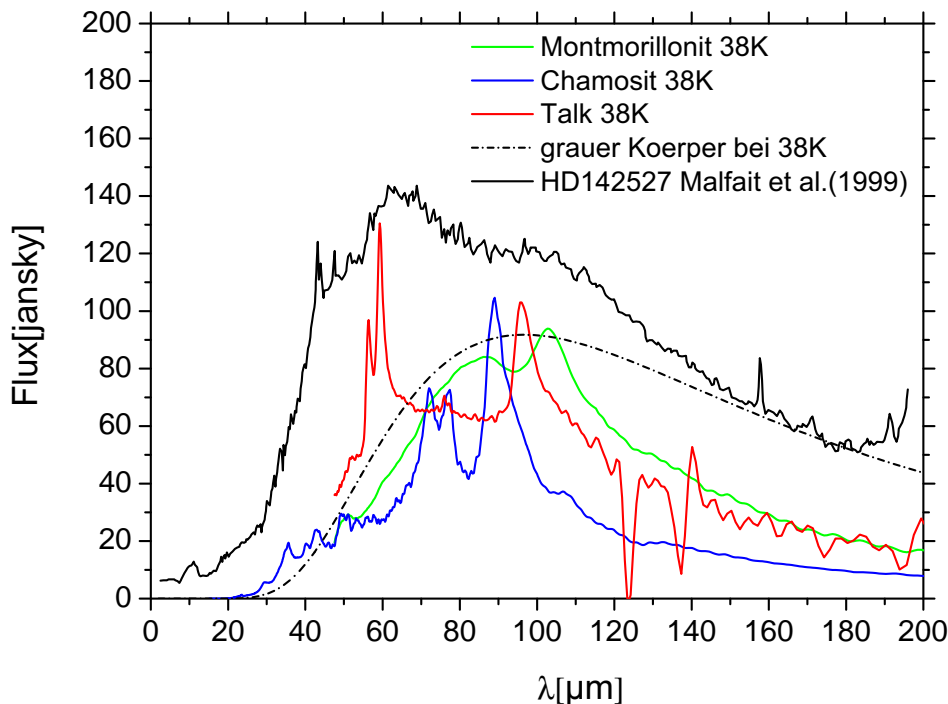


Abbildung 5.19: Kalte Komponente aus dem Spektrum von HD 142527 im Vergleich mit den aus Messungen gewonnenen Phyllosilikat-Spektren bei 38K und einem grauen Körper bei derselben Temperatur. Die Banden bei 42 und 62 μm gehören zu kristallinem Wassereis.

den. Um so größer sind daher die Hoffnungen, dass das bald startende *Herschel*-Teleskop diese Probleme beseitigt und dass damit auch der Verlauf der Spektren bis in den sub-mm-Bereich verfolgt werden kann, um insbesondere auch die von amorphen Staubpartikeln mit verursachte Hintergrundemission dort zu bestimmen. Bislang existieren in diesem Bereich leider nur für einige Sterne photometrische Daten [47]. Zudem könnten mit dem Teleskop nicht nur Herbig Ae/Be-Sterne, die relativ leuchtstark sind, spektroskopiert werden, sondern auch leuchtschwächere junge Objekte wie die T-Tauri-Sterne. Eine große Bedeutung könnte das *Herschel*-Teleskop aber auch für die Spektroskopie von Trümmerscheiben haben. Während sich protoplanetare Scheiben in den frühen Entwicklungsstadien eines Sterns ($\sim 10^{4-6}$ Jahre) formen, optisch dicht und Gas und Staub noch relativ undifferenziert voneinander sind, stellen Trümmer-(oder Debris-)Scheiben schon weiter entwickelte Phasen der Scheiben dar (ab $\sim 10^7$ Jahre). Das Gas hat sich größtenteils durch den Einfluss des Sternwinds und der Aufheizung durch den Stern verflüchtigt bzw. ist auf den Stern akkretiert [2]. Die Staubpartikel selbst haben sich zum Teil schon zu Planetesimalen oder gar zu Planeten zusammengefunden, die einen kleinen Teil des übrig gebliebenen Gases tragen. Die Staubscheibe ist optisch sehr viel dünner als in ihrer protoplanetaren Phase und dementsprechend sehr viel schwieriger spektroskopisch zu analysieren, obwohl besonders im sub-mm-Bereich Daten erforderlich wären, um auf die Temperaturverteilung in den Scheiben schließen zu können, die wiederum für die Modelle der Entstehung und Entwicklung der Trümmerscheiben eine wichtige Rolle spielt. Ein weiterer wesentlicher Aspekt der sub-mm-Spektroskopie betrifft die Erforschung des interstellaren Mediums, das aufgrund der

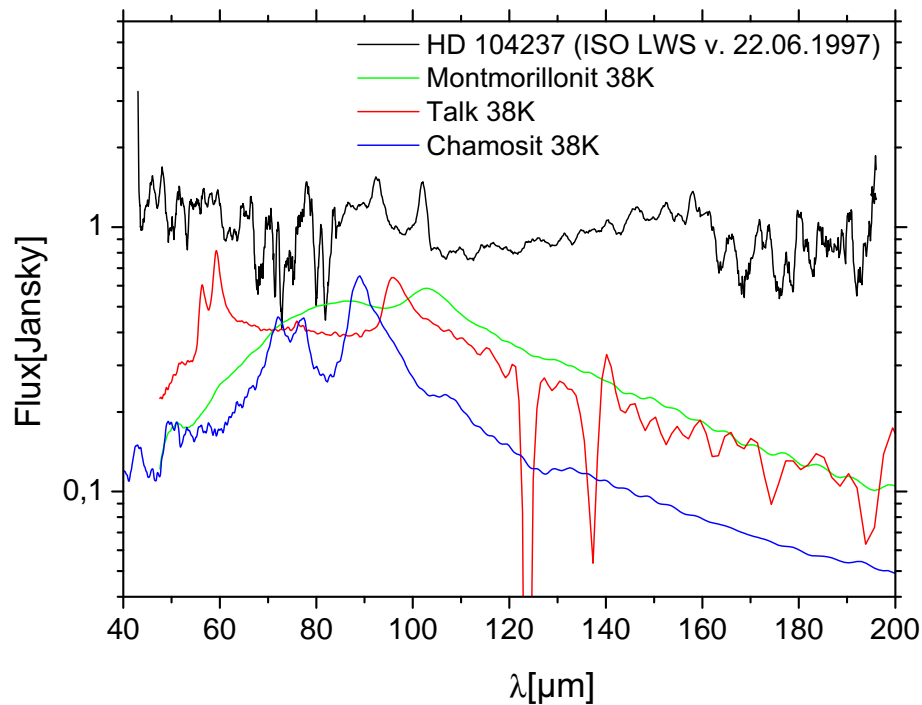


Abbildung 5.20: HD 104237 und die Emissionsspektren der untersuchten Phyllosilikate bei 38K.

niedrigen Temperaturen Emissionsmaxima in diesen Wellenlängenbereich zeigt. Die Suche nach Strukturen zwischen 850 und 1300 μm Wellenlänge, wie sie bei den Untersuchungen zu dieser Arbeit in Erscheinung traten, wäre hier besonders interessant, um die amorphen Silikate im ISM charakterisieren zu können. Diese Daten sind insbesondere auch zur Massenbestimmung des interstellaren Staubs wichtig. Durch ein weiteres bald anlaufendes Projekt, das Weltraumteleskop *Planck*, welcher besonders die kosmische Hintergrundstrahlung erforschen soll, muss zudem der Einfluss des ISM auf den im Millimeter-Bereich liegende Mikrowellen-Hintergrund abgeschätzt werden. Dies macht insbesondere weitergehende Messungen der amorphen Silikate bis weit in den mm-Wellenlängenbereich notwendig, die teilweise auch schon geplant sind, um die gefundenen Strukturen zu bestätigen.

6 Zusammenfassung

Betrachtet man die Ergebnisse der mit den Phyllosilikaten durchgeführten Messungen, so entsprechen die in den Spektren gefundenen Veränderungen der Banden beim Herabsenken der Temperatur größtenteils den Erwartungen. So ist bei fast allen Banden eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen hin zu beobachten. Diese ist nicht sehr stark (meist liegt sie zwischen $0,5$ und $3\mu\text{m}$, wobei die Bande von Montmorillonit bei $84,3\mu\text{m}$ (RT) eine Ausnahme darstellt mit $11\mu\text{m}$ Verschiebung) aber bei Bandenbreiten von durchschnittlich $10\mu\text{m}$ können diese Verschiebungen durchaus ausschlaggebend für Identifikationen sein. Bedeutender ist aber die Entdeckung einer neuen Bande für Talk bei $98,3\mu\text{m}$ und die Beobachtung, dass für Chamosit eine ebenso weit ins Fern-Infrarote verschobene Bande existiert wie für Chlorit, nur dass sie für Chamosit bei noch längeren Wellenlängen liegt ($277\mu\text{m}$ (RT)). Auch konnte gezeigt werden dass die untersuchten Minerale, obwohl größtenteils übereinstimmend, sich doch in einigen Punkten von vorhergehenden Messungen unterscheiden. So ist die Bande bei $102,3\mu\text{m}$ für Montmorillonit hier viel intensiver als beispielsweise im Paper von A.M. Hofmeister et al. (2006) ([20]) angegeben. Zudem tauchen die bei Montmorillonit besprochenen Strukturen zwischen 75 und $100\mu\text{m}$ in anderen Arbeiten nicht auf und auch der Wert des MAC liegt bei Talk und Montmorillonit deutlich tiefer als bei anderen Untersuchungen.

Beim Vergleich wiederum der Phyllosilikat-Spektren mit denen von Herbig Ae/Be-Sternen und ihren Staubscheiben kann aufgrund des glatten Verlaufs der Spektren im FIR, besonders der kalten Staubkomponente des Sterns HD 142527, mit den hier vorgestellten Ergebnissen nicht auf das Vorhandensein von Phyllosilikaten geschlossen werden, wie es K. Malfait et al. (1999) ([33]) getan haben. Allenfalls HD 104237 enthält vage Hinweise auf Montmorillonit in den Spektren. Bedauerlicherweise ist die Qualität der bis jetzt vorhandenen Spektren junger Sterne und ihrer Staubscheiben viel zu gering, insbesondere im FIR-Bereich, um aussagekräftige Schlussfolgerungen zu ziehen (an dieser Stelle sei deswegen noch einmal auf die Notwendigkeit zukünftiger Projekte wie *Herschel* hingewiesen, welche die Analyse der chemischen bzw. mineralogischen Bestandteile von Staubscheiben weit voranbringen können).

Für die amorphen Silikate (im Sol/Gel-Verfahren hergestellte Magnesium-Silikate und aus der Schmelze gezogene, glasige Magnesium-Eisen-Silikate) wurde versucht im ferninfraroten bis Sub-mm-Wellenlängenbereich den Einfluss unterschiedlicher Mg- bzw. Mg-Fe-Gehalte auf die Spektren bei verschiedenen Temperaturen abzuschätzen. Tatsächlich konnte eine gewisse Systematik im Verhalten der Spektren beobachtet werden. So sinkt die Absorption für Sol/Gel-Silikate ausgehend von $\text{Mg}_{0,7}\text{SiO}_{2,7}$ bis zum Erreichen von $\text{Mg}_{1,5}\text{SiO}_{3,5}$ ab, um danach wieder anzusteigen. Diese Beobachtung deckt sich auch zum Teil mit früher gemachten Messungen von N. Boudet aus dem Jahre 2005, jedoch zielten diese hauptsächlich darauf ab Veränderungen in den Spektren mit abnehmender Temperatur nachzuweisen. Eine Veränderung in den Spektren mit abnehmender Temperatur konnte auch hier bestätigt werden und zwar fällt die Absorption mit sinkender Temperatur, wie auch von N. Boudet et al. (2005) beobachtet.

Bei den aus der Schmelze gezogenen Silikaten ist mit zunehmenden Magnesium-Gehalt ebenfalls eine Abnahme in der Absorption zu beobachten, wobei offenbar ein reines Magnesium-Silikat-Glas wiederum eine sehr viel höhere Absorption besitzt als die Gläser mit vergleichsweise viel Eisen (siehe Abbildung 5.16). Beinahe allen Spektren gemeinsam ist die Tendenz im Bereich von $800 - 1500\mu m$ ein Minimum in der Absorption auszuprägen, welches auf eine nachfolgende Bande hindeutet. Dies konnte bis jetzt allerdings nicht weiter bestätigt werden, da der Messbereich bei $2000\mu m$ für das verwendete Spektrometer eine Ende findet. Tatsächlich existieren bislang auch nur wenige spektroskopische Untersuchungen für amorphe Silikate, so dass auch das entdeckte Minimum letztlich vom verwendeten Spektrometer herrühren kann und nicht vom amorphen Material stammt. Weitergehende Untersuchungen, auch mit Spektrometern anderer Art (nicht auf Fourier-Transformations-Basis) sind notwendig, um Klarheit auf diesem Gebiet zu erlangen. Unabhängig davon stellen amorphe Stoffe noch ein sehr weites Forschungsfeld dar, da der Einfluss des amorphen Netzwerks und seiner Bestandteile auf die Spektren noch so gut wie unbekannt ist. Selbst die vorgestellten Theorien des DCD- und TLS-Modells sind in ihrer Anwendbarkeit auf amorphe Medien noch wenig untersucht. Alternative Untersuchungsmethoden wie NMR- und Mikrowellen-Spektroskopie können bei der Erforschung des amorphen Netzwerks und seinem Einfluss auf die Spektren eine wichtige Rolle spielen. Nichtsdestotrotz stellen die hier vorgestellten Untersuchungen an amorphen Silikaten einen wichtigen Schritt dar, nicht zuletzt auch für ein verbessertes Verständnis des kalten Staubs im All, welcher auch für die Kosmologen wichtig ist, da seine Emission von der kosmischen Hintergrundstrahlung separiert werden muss.

Literaturverzeichnis

- [1] N.I. Agladze, A.J. Sievers, S.A. Jones, J.M. Burlitch, S.V.W. Beckwith; *Laboratory results on millimeter-wave absorption in silica grain materials at cryogenic temperatures*; the Astrophysical Journal 462; 1026-1040 (1996)
- [2] R. Alexander; *From discs to planetesimals: Evolution of gas and dust discs*; New Astronomy Reviews 52, 60-77 (2008)
- [3] N.W. Ashcroft, D.N. Mermin; *Festkörperphysik*; München, Oldenbourg (2007)
- [4] R. van Boekel, M. Min, Ch. Leinert, L.B.F.M. Waters, A. Richichi, O. Chesneau, C. Dominik, W. Jaffe, A. Dutrey, U. Graser, Th. Henning, J. de Jong, R. Köhler, A. de Koter, B. Lopez, F. Malbet, S. Morel, F. Paresce, G. Perrin, Th. Preibisch, F. Przygodda, M. Schöller, M. Wittkowski; *The building blocks of planets within the 'terrestrial' region of protoplanetary disks*; letters to nature, vol 432 (2004)
- [5] R. van Boekel, M. Min, L.B.F.M. Waters, A. de Koter, c. Dominik, M.E. van den Ancker, J. Bouwman; *A 10 μ m spectroscopic survey of Herbig Ae star disks: Grain growth and crystallisation*; A&A 437, 189-208 (2005)
- [6] C.F. Bohren, D.R. Huffman; *Scattering and absorption of light by small particles*; New York, Wiley (1983)
- [7] C.J. Brinker, G.W. Scherer; *Sol-Gel-Science*; Academic press (1990)
- [8] N. Boudet, H. Mutschke; *Temperature Dependence of the submillimeter Absorption Coefficient of amorphous Silicate Grains*; the Astrophysical Journal 633; 272 (2005)
- [9] J.P. Bradley; *The Astromineralogy of Interstellar Dust Particles*; aus *Astromineralogy* von Th. Henning (2003)
- [10] J.P. Bradley, H.J. Humecki, M.S. Germani; *Combined infrared and analytical electron microscope studies of interplanetary dust particles*; the Astrophysical Journal 394; 643-651 (1992)
- [11] J. Bouwman, G. Meeus, A. de Koter, S. Hony, C. dominik, L.B.F.M. Waters; *Processing of silicate dust grains in Herbig Ae/Be systems* A&A 375, 950-962 (2001)
- [12] J.E. Chiar, A.G.G.M. Tielens, D.C.B. Whittet, W.A. Schutte, A.C.A. Boogert, D. Lutz, E.F. van Dishoeck, M.P. Bernstein; *The composition and distribution of dust along the line of sight toward the galactic center*; the Astrophysical Journal 537, 749-762 (2000)
- [13] J. Dorschner, B. Begemann, Th. Henning, C. Jäger, H. Mutschke; *steps toward interstellar silicate mineralogy, II-Study of Mg-Fe-silicate glasses of variable composition*; A&A 300,503-520 (1995)
- [14] J. Dorschner, C. Friedmann, J. Gürtler; *laboratory spectra of Phyllosilicates and the interstellar 10-micrometer absorption band*; Astron. Nachr., Bd 299, H6 (1978)

- [15] D. Fabian; *optische Eigenschaften und strukturelle Umwandlungen ausgewählter Silikate und Oxide als Analoga des kosmischen Staubes*; Dissertation (2002)
- [16] D. Fabian, T. Henning, C. Jäger, H. Mutschke, J. Dorschner, O. Wehrhan; *steps toward interstellar silicate mineralogy, VI-Dependence of crystalline olivine IR spectra on iron content and particle shape*; A&A 378, 228-238 (2001)
- [17] D. Fabian, C. Jäger, Th. Henning, J. Dorschner, H. Mutschke; *steps toward interstellar silicate mineralogy, V-Thermal evolution of amorphous magnesium silicates and silica*; A&A 364, 282-292 (2000)
- [18] Grimsehl; *Lehrbuch der Physik, Bd. 4: Struktur der Materie*; Teubner (1988)
- [19] W. Hinz; *Silikate - Grundlagen der Silikawissenschaft und Silikatechnik*; VEB - Verlag für Bauwesen, Berlin (1970)
- [20] A.M. Hofmeister, J.E. Bowey; *quantitative infrared spectra of hydrosilicates and related minerals*; Mon. Not. R. astr. Soc. (2006) 367, 577-591
- [21] A.F. Holleman, E. Wilberg; *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter (1985)
- [22] M. Honda, H. Kataza, Y.K. Okamoto, T. Miyata, T. Yamashita, S. Sako, T. Fujiyoshi, M. Ito, Y. Okada, I. Sakon, T. Onaka; *Crystalline silicate feature of the Vega-like star HD 145263*; the Astrophysical Journal 610, L49-L52 (2004)
- [23] S. Huncklinger *Quantenphänomene in Gläsern*; Physikalische Blätter 55, Nr. 7/8 (1999)
- [24] R.K. Iler; *The chemistry of silica*; Wiley (1979)
- [25] C. Jäger, J. Dorschner, H. Mutschke, Th. Posch, Th. Henning; *steps toward interstellar silicate mineralogy, VII-spectral properties and crystallization behaviour of magnesium silicates produced by the sol-gel method*; A&A 408, 193-204 (2003)
- [26] C. Jäger, F.J. Molster, J. Dorschner, Th. Henning, H. Mutschke, L.B.F.M. Waters; *steps toward interstellar silicate mineralogy, IV-The crystalline revolution*; A&A 339, 904-916 (1998)
- [27] C. Jäger, H. Mutschke, B. Begemann, J. Dorschner, Th. Henning; *steps toward interstellar silicate mineralogy, I-Laboratory results of a silicate glass of mean cosmic composition*; A&A 292, 641-655 (1994)
- [28] E.K. Jessberger et al.; *Properties of Interplanetary Dust: Informations from collected samples*; in Grün et al. *Interplanetary Dust* (2001) pp. 253-294, Springer-Verlag; Bild lizenziert unter 'Creative Commons Attribution 2.5' (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.5>)
- [29] R.F. Knacke, W. Krätschmer; *Infrared spectra of hydrated silicates, carbonaceous Chondrites and amorphous carbonates compared with interstellar dust absorptions*; A&A 92, 281-288 (1980)
- [30] Ch. Koike, H. Hasegawa, T. Hattori; *Mid- and far-infrared extinction coefficients of hydrous silicate minerals*; Astrophysics and Space Science 88 (1982) 89-98
- [31] Ch. Koike, H. Shibai; *Optical Constants of hydrous Silicates from 7 to 400 μm* ; Mon. Not. R. astr. Soc. (1990) 246, 332-336

- [32] K. Malfait, E. Bogaert, C. Waelkens; *An ultraviolet, optical and infrared study of Herbig Ae/Be stars*; A&A 331, 211-223 (1998)
- [33] K. Malfait, C. Waelkens, J. Bouwman, A. de Koter, L.B.F.M. Waters; *The ISO spectrum of the young star HD 142527*; A&A 345, 181-186 (1999)
- [34] S. Matthes; *Mineralogie*; Berlin, Springer Verlag (1990)
- [35] G. Meeus, L.B.F.M. Waters, J. Bouwman, M.E. van de Ancker, C. Waelkens, K. Malfait; *ISO spectroscopy of circumstellar dust in 14 Herbig Ae/Be systems: Towards an understanding of dust processing*; A&A 365, 476-490 (2001)
- [36] V. Menella, J.R. Brucato, L. Colangeli, P. Palumbo, A. Rutundi, E. Bussoletti; *Temperature dependence of the absorption coefficient of cosmic analog grains in the wavelength range 20 microns to 2 millimeters*; the Astrophysical Journal 496; 1058-1066 (1998)
- [37] C. Meny, V. Gromov, N. Boudet, J.-Ph. Bernard, D. Paradis, C. Nayral; *Far infrared to millimeter astrophysical dust emission*; A&A 468, 171-188 (2007)
- [38] F.J. Molster, L.F.B.M. Waters; *The Mineralogy of interstellar and circumstellar dust*; aus *Astromineralogy* von Th. Henning (2003)
- [39] H. Mutschke, B. Begemann, J. Dorschner, J. Gürtler, B. Gustafson, Th. Henning, R. Stognienko; *steps toward interstellar silicate mineralogy, III-The role of aluminum in circumstellar amorphous silicates*; A&A 333, 188-198 (1998)
- [40] H. Mutschke, S. Zeidler, Th. Posch, F. Kerschbaum, A. Baier, Th. Henning; *Far-infrared spectra of hydrous silicates at low temperatures - Providing laboratory data for Herschel and ALMA*; A&A 492, 117-125 (2008)
- [41] E.F. Osborn und Arnulf Muan; *Phase Equilibrium Diagram of Oxide Systems*; American Ceramic Society und Edward Orton, Jr., Ceramic Foundation (1960)
- [42] F.J.M. Rietmeijer; *A model for diagenesis in proto-planetary bodies*; Nature Vol. 313 (1985)
- [43] S.A. Sandford, R.M. Walker; *Laboratory infrared Transmission spectra of individual interplanetary dust particles from 2.5 to 25 microns*; the Astrophysical Journal 291; 838-851 (1985)
- [44] M.v. Schickfus, S. Huncklinger; *The dielectric coupling of low-energy excitations in vitreous silica to electromagnetic waves*; J. Phys. C.: solid state Phys., Vol. 9 (1976)
- [45] O. Schütz, G. Meeus, M.F. Sterzik; *Mid-IR observations of circumstellar disks*; A&A 431, 165-174 (2005)
- [46] J. Seki, T. Yamamoto; *amorphous interstellar grains: wavelength dependence of far infrared emission efficiency*; Astrophysics and Space Science 72, 79-86 (1980)
- [47] K.-W. Suh, M.-R. Kim, J.-H. Baek; *a study of ISO spectra for Herbig Ae/Be stars*; J. Astron. Space Sci. 19(4), 255-262 (2002)
- [48] T. Suyama, K. Wada, H. Tanaka; *Numerical simulation of density evolution of dust aggregates in protoplanetary disks. I head-on collisions*; The Astrophysical Journal, 684, 1310-1322 (2008)

- [49] A. Tamanai, H. Mutschke, J. Blum, G. Meeus; *The 10 μ m infrared band of silica dust: A laboratory study comparing the Aerosol and KBr pellet Techniques*; the Astrophysical Journal 648; L147-L150 (2006)
- [50] A. Unsöld, B. Baschek; *Der neue Kosmos*; Springer (2005)
- [51] D.H. Wooden, D.E. Harker, C.E. Woodward, H.M. Butner, C. Koike, F. C. Witteborn, C. W. McMurtry; *silicate mineralogy of the dust in the inner Coma of Comet c/1995 01 (Hale-Bopp) pre- and post-Perihelion*; The Astrophysical Journal, 517, 1034-1058 (1999)
- [52] A. Zaikowski, R.F. Knacke, C.C. Porco; *On the presence of Phyllosilicat minerals in the interstellar grains*; Astrophysics and Space Science 35, 97-115 (1975)

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe, dass alle Stellen der Arbeit, die wörtlich oder sinngemäß aus anderen Quellen übernommen wurden, als solche kenntlich gemacht sind und dass die Arbeit in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.

Jena, den 11. Dezember 2008